

JOURNAL OF THE RESEARCH INSTITUTE OF TECHNOLOGY,
NIHON UNIVERSITY.

No. 20 October, 1959

日 本 大 学
工 学 研 究 所 彙 報

第20号

目 次

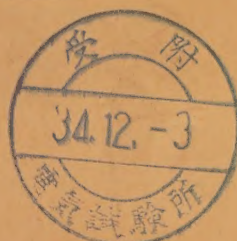
	頁
酸化エチレン縮合体に関する研究 (第8報) ヒドロキシエチルカルボキシメチールスターチ (H. E. C. M. S.)	池 村 紘 1
酸化エチレン縮合体に関する研究 (第9報) ヒドロキシエチルカルボキシメチールセルロース (H. E. C. M. C.)	池 村 紘 9
間歇全還流抜去蒸溜について	小 島 和 夫 17
快削性黄銅板の機械的性質におよぼす Sn, Cd, Al の影響	青 木 顯 一 郎 21
飛翔体の運動方程式の誘導	阿 角 豊 志 27

U of I. LIBRARY

AUG 7 1972

CHICAGO CIRCLE

昭和 34 年 10 月



JOURNAL OF THE RESEARCH INSTITUTE OF TECHNOLOGY,
NIHON UNIVERSITY

No. 20 October, 1959

CONTENTS

	Page
Studies on the Condensation Products of Ethylene Oxide (8)	By Tadashi IKEMURA.. 1
Studies on the Condensation Products of Ethylene Oxide (9)	By Tadashi IKEMURA.. 9
Intermittent Total Reflux Removal Distillation	By Kazuo KOJIMA..17
Effects of Sn, Cd and Al on Mechanical Properties of "Free Cutting Brass"	By Kenichiro AOKI..21
Equations of Motion of a Missile	By Toyoshi MOROZUMI..27

These publications are issued at irregular intervals. The authors alone are responsible for the contents of these reports.

酸化エチレン縮合体に関する研究 (第8報)

ヒドロキシエチルカルボキシメチールスターチ (H.E.C.M.S.)

(1958 年 12 月 18 日受理)

池 村 紀*

Studies on the Condensation Products of Ethylene Oxide (8)

Hydroxyethyl carboxymethyl starch

By Tadashi IKEMURA

Repeating oxyethylation reactions of C.M.S. under three conditions, i. e., in liquid phase under ordinary pressure, at low temperature and under pressure, the author observed several factors: reaction temperature, time, pressure and the amount of ethylene oxide used. At the same time, by measuring the viscosity, surface tension, decomposition temperature, and the solubility in various solvents, and analysing the oxide combined by the Morgan method, the author investigated the relations between the factors mentioned above and the yield of the products.

1. The author observed that when the same amount of ethylene oxide reacts in liquid phase with a definite mol number, reaction temperature, solvent, and catalyser, the higher the reaction velocity the shorter is the time required to introduce ethylene oxide.
2. Investigating the effects of reaction temperature and time the author observed that the reaction velocity increased with the time under three conditions: in liquid phase under ordinary pressure, at low temperature and under pressure.

After a definite time, a side reaction occurs, and so the increase of the amount of oxide combined cannot be recognized.

Among the three kinds of reactions, the reaction under pressure is excellent in two respects, i. e., the reaction time is short and the recovery of solvent is unnecessary. In this experiment the temperature near 100°C. was the most adequate among three reaction temperatures; 30°C, 50°C, and 100°C.

3. As the amount of ethylene oxide used increases, the amount of oxide combined becomes higher, and in the reaction of liquid phase and the reaction under pressure, the amount of approximately 10 mols is preferable, but above this amount, the reaction product produces colour, and a side reaction which occurs, suppresses the main reaction.
4. As catalysts, inorganic and organic bases and acids were used. Acids and organic bases proved ineffective as catalysts. Caustic soda gave good results, and the higher its concentration the better the result:
5. Investigating the solubility of the reaction products in various solvents, the author obtained the following results: these products dissolved in alkali of low concentration, but in alkali of high concentration those of low degree of etherification swelled partly and those of high degree dissolved.

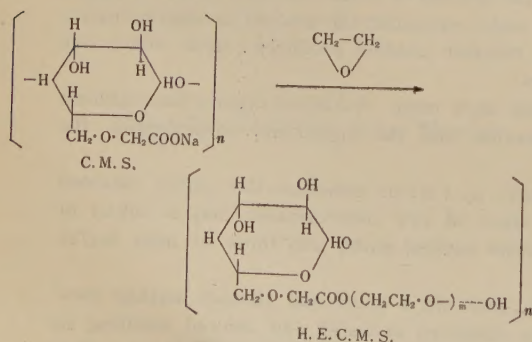
These reaction products dissolved in hydrochloric and nitric acids and showed marked swelling in sulphuric acid among various acids. They dissolved in water and showed swelling in ethylene glycol and ethyl acetate among various organic solvents, but proved insoluble in other solvents.

6. Measuring the decomposition point, specific viscosity and surface tension of the condensation products, the author obtained the following results: the lower the decomposition point, the higher is the oxide combined, and the specific viscosity of a product of high degree of etherification is low in each concentration of 0.1, 0.5 and 1%. The surface tension of products of high degree of etherification is high.

* 理工学部工業化学科教室

1. 緒 言

最近 C. M. C. とともに広く利用されている C. M. S. は澱粉にモノクロル酢酸を作用して合成した Carboxymethyl starch である。本研究はこの C. M. S. に酸化エチレンを反応させ Hydroxy-ethyl carboxymethyl starch (H. E. C. M. S.) を合成することで、C. M. S. の用途は強靱柔軟な皮膜を与えるため繊維工業において捺染糊、サイズ、仕上げ用とし、製紙工業用としてパルプ紙のサイズ、仕上げ、また加工用糊として用いられ、食品工業において濃縮、安定、乳化、粘強剤として応用範囲が広い。したがって強靱柔軟性或いは粘性等の性質は C. M. S. の利用において重要な性質である。本研究の主な目的は、合成高分子化合物の繊維素誘導体である C. M. S. に酸化エチレンを反応して、ヒドロキシエチル基を導入することにより、イオン性を非イオン性に変え元の化合物と物理的、化学的性質の異なる新化合物を合成するにある。すなわち C. M. S. のもつ諸性質を変えずに、ポリエチレンオキサイド自体の柔軟性、水和性等と合わせて両化合物の性質を兼ねそなえた新化合物を合成し、前記諸性質を促進させ加工性を増強させるにある。酸化エチレンは活性な水素原子をもつ化合物と発熱反応を起し、ヒドロキシエチル基を導入して水溶性の化合物となる。C. M. S. 自体も反応しやすい OH 基をもつ疎水性であるため、生成物はよりいっそう水溶性となる。酸化エチレンと C. M. S. との反応機構は次の式のようなものと推定される。



以上の目的を達成するため本研究は反応法として常圧液相、冷却、加圧の3種を選び、縮合の際の反応温度、時間、触媒量および種類、酸化エチレンの使用モル数、溶剤等の諸因子の影響につき検討した。触媒の種類および濃度を変化し一定反応時間おきに反応生成物の結合オキシド量を Morgan 氏法により測定し、最適の上記因子を求め、また生成物の粘度、表面張力、分解点、溶剤

に対する溶解性を調べ、C. M. S. に対するエーテル化度の度合を算定し、各エーテル化合物の特性、性能につき報告する。

2. 実験 法

1) 酸化エチレンおよび C. M. S.

a) 酸化エチレン：日本曹達 K. K. の御好意により提供を受けたボンベ入りの酸化エチレンを氷冷液化して使用。

b) C. M. S.

市販品を精製して使用

c) 触 媒

苛性ソーダ（濃度 10, 18, 36%）

苛性カリ（濃度 18%）

硫 酸（濃度 20%）

塩 酸（濃度 20%）

Tetraethylammonium-hydroxide

d) 溶 媒

アセトン、メタノール。

2) C. M. S. のエーテル化

a) 常圧液相法

酸化エチレンと C. M. S. の反応において液相、気相の両反応が考えられるが、本報では液相反応を試みた。C. M. S. と溶剤（アセトン、メタノール）触媒を充分混合した反応器中に密閉し一定時間内に酸化エチレンを導入する。試料投入の順序は溶剤としてメタノール使用の場合は触媒のアルカリ水溶液を先に入れると C. M. S. が一部溶解してかたまり均一に混合せず、ゆえにメタノール中によく攪拌しながら触媒を加える。

反応条件としては

温度：30°C

時間：1, 3, 5, 7 時間

酸化エチレンのモル数：4, 6, 8, 10 mol

触媒：苛性ソーダ、苛性カリ

溶剤：メタノール、アセトン。

b) 加 圧 反 応

内容 100 cc 坂下製作所製電磁攪拌型加圧釜を使用し液相法におけると同様に C. M. S. と触媒を充分混入して反応器中に入れ、酸化エチレンを液化導入した。

反応条件としては

温度：50, 80, 100°C

時間：1, 3, 5, 8

酸化エチレンモル数：4, 8, 12, 20 mol

触媒：苛性ソーダ（濃度 10, 18, 36%）

苛性カリ (濃度 18%)

硫 酸 (濃度 20%)

塩 酸 (濃度 20%)

Tetraethylammonium-hydroxide

反応圧力: 2~10 気圧を選んだ。

c) 冷却反応

加圧、液相両反応におけると同様に反応器中に C.M.

S. と触媒を良く混合し、酸化エチレンを導入した。

反応条件は

温度: 0~0.5°C

時間: 1, 3, 5, 8, 24 時間

酸化エチレンモル数: 12 mol

触媒: 苛性カリ, 苛性ソーダ, ビリジン

d) 精製法

反応生成物をメタノールで傾斜法にて充分洗滌し、P.P. 指示薬として、水酢酸、メタノール (1:2) の混合液で中和し、メタノールにて水分を充分除き、エーテルにて 2~3 回洗滌、汙過後真空乾燥する。

3) 分析法および物理的測定

a) エーテル基の分析

前報同様 Morgan 氏法に従った。

b) 粘度

試料の粘度測定は毛細管法によって 0.1% 水溶液について測定した。

c) 表面張力

水溶液として濃度 0.1, 0.5, 1% の3種類について Du Nouy の表面張力計で測定した。

d) 溶解性

種々の有機溶剤および無機溶剤に対する H.E.C.M.S. の溶解性は製品の処理および用途につき必要なので調べ

た。その方法としては、有機溶剤および無機溶剤 10cc を試験管にとり、これに試料 100mg を振盪しながら加え 24 時間放置後その結果を完全溶解、部分溶解、不溶解、分解および膨潤に分けた。

e) 分解点

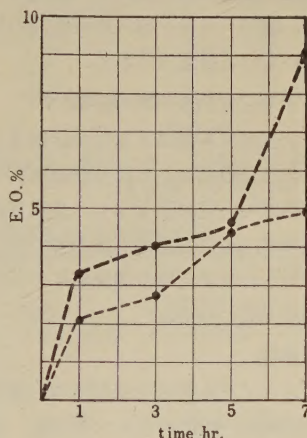
真空乾燥した試料一定量を取り、島津電気式熔融点測定装置を使用した。

3. 実験結果ならびに考察

1) 液相反応の場合

a) 反応時間、酸化エチレン導入所要時間の影響

上記二つの因子について検討してみると、液相反応の場合第1表において酸化エチレンのモル数、反応温度、溶媒、触媒を一定にして反応時間および酸化エチレンの導入時間を变化した結果、反応時間とともにエーテル化



第1図 酸化エチレン導入所要時間の变化による影響

第1表 液相反応における反応条件並びに分析結果
(酸化エチレン導入所要時間の变化による影響)

実験番号	試料 g	酸化エチレン mol	反応温度 °C	反応時間 hr.	酸化エチレン導入所要時間 hr.	触 媒		溶 媒		分 析 結 果		
						種 類	容量 cc	種 類	容量 cc	C ₂ H ₄ とし ての C ₂ H ₄ O %	C ₂ H ₅ I とし ての C ₂ H ₄ O %	総 計 %
L-1	5	4	30	1	1	18% NaOH	1	アセトン	50	0.64	1.52	2.16
2	"	"	"	3	2.30	"	"	"	"	0.83	1.87	2.70
3	"	"	"	5	"	"	"	"	"	0.96	3.58	4.54
4	"	"	"	7	"	"	"	"	"	1.01	3.98	4.97
5	"	"	"	1	0.40	"	"	"	"	0.80	2.55	3.35
6	"	"	"	3	1.45	"	"	"	"	0.75	3.27	4.02
7	"	"	"	5	"	"	"	"	"	1.18	3.16	4.34
8	"	"	"	7	"	"	"	"	"	1.62	7.52	9.14

第 2 表 液相反応における酸化エチレンモル数変化による分析結果

実験 番号	試 料 g	酸化エ チレン mol	反応 温度 °C	反応 時間 hr.	触 媒		溶 剤		分 析 結 果		
					種 類	容量 cc	種 類	容量 cc	C ₂ H ₄ とし ての C ₂ H ₄ O %	C ₂ H ₅ I とし ての C ₂ H ₄ O %	総 計 %
L-M-1	5	4	30	5	18% NaOH	5	メタノール	50	1.08	4.58	5.66
2	"	6	"	"	"	"	"	"	1.13	6.89	7.02
3	"	8	"	"	"	"	"	"	1.22	6.00	7.22
4	"	10	"	"	"	"	"	"	1.30	6.62	7.92

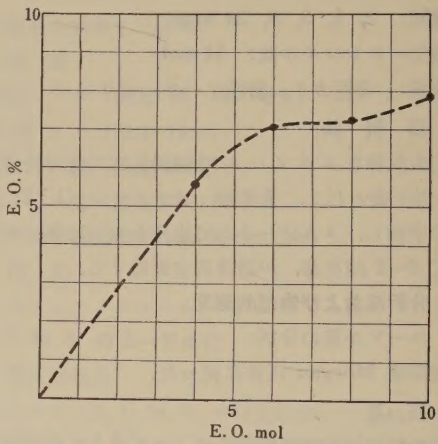
の値は増加するが、番号 L-1 ~ L-4 の場合は、3 時間から 5 時間の間に反応率が上昇しているが、番号 L-5 ~ L-8 の場合は 5 時間から 7 時間の間に 5% の増加を示した。この両者を比較すると L-1 は酸化エチレン導入所要時間が 1 時間なのに、L-5 は 40 分で導入完了した。これは同一時間の反応において同量の酸化エチレンを反応する場合は、酸化エチレン導入所要時間の短い方がその反応率は高いものと推定せられる。

b) 酸化エチレン使用モル数の影響

酸化エチレン使用モル数による変化は第 2 表に示す如く一般にその使用量の増加と共に分析値は高い結果を示すが 6 モル使用にて一定の値を示し、使用量増加による高い変化を認めず。かえて副反応を伴い主反応を抑制するものと考えられるゆえに液相反応においては 5 ~ 6 モル程度が有効と思われる。

c) 溶媒の影響

アセトン、メタノール両者を比較すると番号 L-7、L-M-1、両者反応時間、酸化エチレンモル数、触媒とも一定であるが前者は使用量 1cc であるのに比し、後者は 5cc の差があるが、反応率はメタノール使用の場合が高い結果を示した。アセトンは苛性ソーダ水溶液と混和せず、



第 2 図 酸化エチレン使用モル数変化による影響 (液相反応)

その使用量は本実験においては 1cc が限界であるがメタノールの場合は触媒とよく混合する。反応時並びに反応後の精製に際してもメタノール使用が適している。

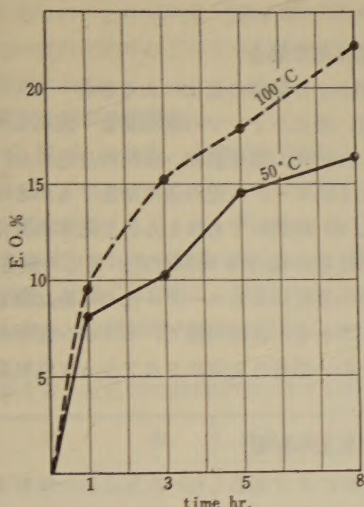
2) 加圧反応の場合

a) 反応温度、時間の影響

第 3 表において酸化エチレンのモル数触媒を一定にし

第 3 表 加圧反応における反応時間、温度変化による分析結果

実験 番号	試 料 g	酸化エ チレン mol	反 応 温 度 °C	反 応 時 間 hr.	触 媒		分 析 結 果		
					種 類	容量 cc	C ₂ H ₄ とし ての C ₂ H ₄ O %	C ₂ H ₅ I とし ての C ₂ H ₄ O %	総 計 %
P-1	5	12	50	1	18% NaOH	3	1.39	6.73	8.12
2	"	"	"	3	"	"	1.47	8.91	10.38
3	"	"	"	5	"	"	1.81	12.81	14.62
4	"	"	"	8	"	"	1.98	14.29	16.27
5	"	"	100	1	"	"	1.47	8.04	9.51
6	"	"	"	3	"	"	1.98	13.29	15.27
7	"	"	"	5	"	"	2.49	15.47	17.96
8	"	"	"	8	"	"	2.17	20.01	22.18



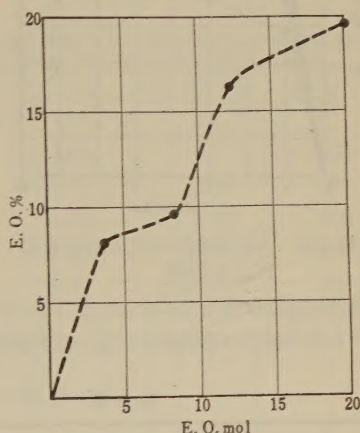
第3図 反応温度時間の変化による影響

て反応温度、時間を変化した結果、50°C、100°Cの両者を比較すると100°Cの場合時間とともに反応率の増加を示すが、50°Cの場合は5時間にて反応速度がほぼ一定値を示す。以上のことより温度、圧力の高いほうが反応率が高いものと思われるが、分解点付近の温度ではか

えって副反応のため反応率は悪いと思われる。

b) 酸化エチレン使用モル数の影響

液相反応におけると同様酸化エチレンの使用量の増加とともに分析値は高い結果を示すが、20モル使用の場合、反応生成物が一部着色を呈し、副反応を伴うものと推定せられるので12mol程度が使用量としては最高と思われる。(第4表)



第4図 酸化エチレン使用モル数変化による影響 (加圧反応)

第4表 加圧反応における酸化エチレンモル数変化による分析結果

実験番号	試料 g	酸化エチレン mol	反応温度 °C	反応時間 hr.	触媒		分析結果		
					種類	容量 cc	C ₂ H ₄ としての C ₂ H ₄ O %	C ₂ H ₅ I としての C ₂ H ₄ O %	総計 %
P-M-1	5	4	80	3	18% NaOH	3	1.40	6.91	8.13
2	"	8	"	"	"	"	1.38	8.07	9.45
3	"	12	"	"	"	"	1.91	14.42	16.33
4	"	20	"	"	"	"	1.95	17.68	19.63

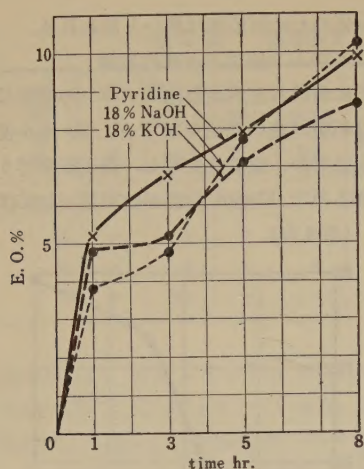
c) 触媒の変化による影響

触媒として苛性ソーダ、苛性カリ、塩酸、硫酸、有機

アミン (Tetraethylammonium-hydroxide) を使用したか、各反応において苛性アルカリが良い結果を示し、酸

第5表 加圧反応における触媒変化による分析結果

実験番号	試料 g	酸化エチレン mol	反応温度 °C	反応時間 hr.	触媒		分析結果		
					種類	容量 cc	C ₂ H ₄ としての C ₂ H ₄ O %	C ₂ H ₅ I としての C ₂ H ₄ O %	総計 %
PC-1	5	12	80	3	10% NaOH	5	1.38	9.69	11.07
2	"	"	"	"	36% NaOH	"	1.61	12.77	14.38
3	"	"	"	"	18% KOH	"	1.36	9.57	10.91
4	"	"	"	"	20% HCl	"	—	—	—
5	"	"	"	"	20% H ₂ SO ₄	"	0.30	2.42	2.72
6	"	"	50	"	T. E. A. H.	"	0.83	1.54	2.37
7	"	"	100	"	T. E. A. H.	"	1.44	2.43	3.87



第5図 冷却反応における触媒変化
による影響

および有機性塩基は触媒効果が少ないように考えられる。苛性アルカリ使用の場合濃度が高いほうが良いもの

と認められる。(第5表)

3) 冷却反応の場合

反応時間および触媒の変化による影響

反応温度、酸化エチレンの使用量を一定にして反応時間を变化した結果、常圧液相、加圧両反応におけると同様時間とともにエーテル化の値は増加するが8時間で一定値を示し24時間にてほとんど反応率の変化を認めない。冷却反応の場合8時間付近が反応の限界と思われる。触媒の変化によるエーテル化の挙動は第6表に示すように三者とも、ほぼ同様で、ピリジン使用の場合は反応生成物の一部着色を認める点アルカリ性触媒が良いと思われる。

4) 二次反応の影響

常圧液相法により反応した一次反応物を精製後同一条件にて二次反応を行ない、その分析を行ない、挙動をしらべたが、一次反応で一定の値を示し、その差は0.55%でほとんど変化を認めない結果を示した。一回の実験で

第6表 冷却反応における反応条件並びに分析結果

実験 番号	試料 g	酸化エ チレン mol	反 応 温 度 °C	反 応 時 間 hr.	触 媒		分 析 結 果		
					種 類	容量 cc	C ₂ H ₄ とし ての C ₂ H ₄ O %	C ₂ H ₅ I とし ての C ₂ H ₄ O %	総 計 %
F-1	5	12	0	1	ピリジン	3	1.09	4.09	5.18
2	"	"	"	3	"	"	1.31	5.49	6.80
3	"	"	"	5	"	"	2.07	5.81	7.88
4	"	"	"	8	"	"	1.98	7.93	9.91
5	"	"	"	24	"	"	1.94	7.91	9.85
6	"	"	"	1	18% KOH	"	0.93	3.89	4.82
7	"	"	"	3	"	"	1.28	3.87	5.15
8	"	"	"	5	"	"	1.54	5.64	7.18
9	"	"	"	8	"	"	2.01	6.62	8.63
10	"	"	"	24	"	"	1.92	8.04	9.96
11	"	"	"	1	18% NaOH	"	1.03	2.78	3.81
12	"	"	"	3	"	"	1.30	3.43	4.73
13	"	"	"	5	"	"	1.48	6.28	7.76
14	"	"	"	8	"	"	2.49	7.71	10.20
15	"	"	"	24	"	"	2.41	6.15	8.56

第7表 一次、二次反応における分析結果

反 応 別	試料 g	酸化エ チレン mol	反応 温度 °C	反応 時間 hr.	触 媒		溶 剤		分 析 結 果		
					種 類	容量 cc	種 類	容量 cc	C ₂ H ₄ とし ての C ₂ H ₄ O %	C ₂ H ₅ I とし ての C ₂ H ₄ O %	総 計 %
一次反応	5	10	30	3	18% NaOH	3	メタノール	40	0.67	10.62	11.29
二次反応	3	"	"	"	"	1.8	"	24	0.20	11.64	11.84

あるから充分のことは不明確であるが、同一条件では一次反応で一定の反応率以上は大きな変化を認められないものと推定される。

5) 溶剤に対する溶解性

H. E. C. M. S. の無機、有機両性溶剤にたいする溶解性を調べると、アルカリにたいしては低濃度の場合には溶解し、濃度が高くなるとエーテル化度の低いものは一部膨潤するが、エーテル化度が高くなると溶解する。酸のうち塩酸、硝酸には溶解し、硫酸にたいしては高膨潤の結果を得た。有機溶剤中水には溶解し、エチレングリ

第8表 反応物の無機溶液に対する溶解性

番号	名 称	C.M.S.	A	B	C	D
1	苛性ソーダ (2%)	S	S	S	S	S
2	" (7%)	"	"	"	"	"
3	" (18%)	SH	SH	SH	"	"
4	苛性カリ (2%)	S	S	S	"	"
5	" (7%)	"	"	"	"	"
6	" (18%)	SH	SH	SH	"	"
7	炭酸ソーダ (5%)	S	S	S	"	"
8	アンモニア水 (28%)	"	"	"	"	"
9	塩 酸 (20%)	"	"	"	"	"
10	硫 酸 (20%)	H	H	H	H	H
11	硝 酸 (20%)	S	S	S	S	S

第9表 反応物の有機溶剤に対する溶解性

番号	名 称	C.M.S.	A	B	C	D
1	水	S	S	S	S	S
2	石油エーテル	I	I	I	I	I
3	エチルエーテル	"	"	"	"	"
4	ベンゼン	"	"	"	"	"
5	トルエン	"	"	"	"	"
6	キシレン	"	"	"	"	"
7	アニリン	"	"	"	"	"
8	ニトロベンゼン	"	"	"	"	"
9	二硫化炭素	"	"	"	"	"
10	四塩化炭素	"	"	"	"	"
11	クロロホルム	"	"	"	"	"
12	エチレングリコール	"	H	H	H	H
13	アセトン	"	I	I	I	I
14	メタノール	"	"	"	"	"
15	エタノール	"	"	"	"	"
16	氷 酢 酸	"	"	"	"	"
17	酢 酸 メ チ ル	"	"	"	"	"
18	酢 酸 エ チ ル	H	H	H	H	H

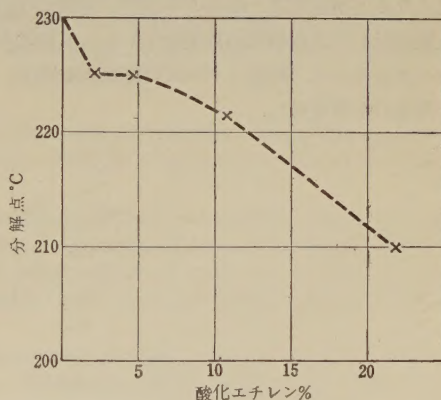
コール、酢酸エチルには膨潤性を示し、他には不溶性の結果を得た。

6) 分解点の測定

原料 C. M. S. と4種のエーテル化の差のある H. E. C. M. S. について分解点を測定した結果、エーテル化度の高いほど分解点が低くエーテル基の分析値 22.18% の試料は C. M. S. より 20°C 低い分解点を示した。

第10表 エーテル化度と分解点の関係

試 料	エーテル化 分 析 値 %	分 解 点 °C
C. M. S.	—	230
L-1	2.16	225
F-12	4.73	225
P-2	10.38	222
P-8	22.18	210



4. 総 括

C. M. S. のオキシエチル化反応において常圧液相、冷却、加圧の3種類の反応を行ない、反応時の温度、時間、圧力、酸化エチレンの容量、触媒、溶媒の種類および容量等の諸因子を検討し、また反応生成物の粘度、表面張力、分解度曲線、各種溶剤に対する溶解性および結合オキシド量を Morgan 氏法により分析して上記の諸因子と生成物の得量の関係をしらべた。

1. 液相反応において、酸化エチレンのモル数、反応温度、溶媒、触媒を一定にして、同一時間の反応において同量の酸化エチレンを反応するとき、酸化エチレン導入所要時間の短いほうがその反応率は高いものと推定せられる。

2. 反応温度および時間の影響を検討するに、常圧液相、冷却、加圧の3種反応とも時間とともにその反応率

の増加を示すが、一定の時間をこすと副反応を伴うため、結合オキシド量の増加が認められない。3種の反応中反応時間溶剤の回収の必要のない点で加圧反応が優れている。反応温度 30, 50, 100°C の3種を選んだが、本実験では 100°C 付近の温度が適当と思われる。

3. 酸化エチレンはその使用量を増加すると、結合オキシド量も高い値を示すが、液相反応加圧反応においても 10 mol 付近が良く、それ以上使用した場合、反応生成物が着色を呈し、副反応を伴い主反応を抑制するものと考えられる。

4. 触媒として無機、有機塩基および酸を使用した。酸、有機塩基は触媒効果が少なく、苛性アルカリが良く、その濃度が高いほうが良い結果を示した。

5. 各種溶剤に対する溶解性を調べたが、アルカリにたいしては低濃度の場合には溶解し、濃度が高くなるとエーテル化度の低いものは一部膨潤するが、エーテル化度が高くなると溶解する。酸のうち塩酸、硝酸には溶解し、硫酸に対しては高膨潤の結果を示した。有機溶剤中エチレングリコール、酢酸エチルには膨潤性を示し、他には不溶性の結果を得た。

6. 縮合体の分解点、比粘度、表面張力を測定した結果、分解点は結合オキシド量の高いほど低く、比粘度は 0.1, 0.5, 1% の各濃度についてエーテル化度の高い試料は低い結果を示し、表面張力はエーテル化度の高い試料は高い結果を得た。

終りに臨み本研究を行なうに当たり、種々の御指導御鞭撻を賜わった庄野信司博士並びに三羽忠広博士に深甚の謝意を表する。

(昭和 32 年 10 月 3 日 日本化学会東北支部大会にて一部講演)

引用文献

- 1) 池村 紘: 日本化学会 東北支部大会講演要旨, (昭和 32 年 10 月)
- 2) 池村 紘: 日本化学会 第 11 年会講演要旨, (昭和 33 年 4 月)
- 3) P. W. Morgan: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 18, 500 (1946)
- 4) 池村 紘: 日本大学工学研究所彙報 No. 13.
- 5) 池村 紘: 日本大学工学研究所彙報 No. 14.
- 6) 池村 紘: 日本大学工学研究所彙報 No. 16.

酸化エチレン縮合体に関する研究 (第9報)

ヒドロキシエチルカルボキシメチルセルロース (H. E. C. M. C.)

(1958 年 12 月 18 日受理)

池 村 糺*

Studies on the Condensation Products of Ethylene Oxide (9)

Hydroxyethyl carboxymethyl cellulose

By Tadashi IKEMURA

Repeating oxethylation reactions of C. M. C. under three conditions, i. e., in liquid phase under ordinary pressure, at low temperature or under pressure, the author observed several factors: reaction temperature, time, pressure and the amount of ethylene oxide used.

At the same time, by measuring the viscosity, surface tension, decomposition temperature and the solubility in various solvents, and analysing the oxide combined by the Morgan method, the author investigated the relations between the factors mentioned above and the yield of the products.

1. In the initial period, the reaction velocity is high, but after a definite time it becomes slower.

When various amounts of caustic soda were used as catalyser, the same volume of catalyser as that of the sample showed good results.

2. Investigating the effects of reaction temperature and time, the author observed that the reaction velocity increased with the time under three conditions: in liquid phase under ordinary pressure, at low temperature and under pressure.

After a definite time, a side reaction occurs, and so the increase of the amount of oxide combined cannot be recognized. Among the three kinds of reactions, the reaction under pressure is excellent in two respects, i. e., the reaction time is short and the recovery of solvent is unnecessary. In this experiment, the temperature near 100°C. was the most adequate among three reaction temperatures; 30°C, 50°C, and 100°C.

3. As the amount of ethylene oxide used increases, the amount of oxide combined becomes higher, but the reaction velocity is not correspondingly high. When the above amount increases, the polymerization reaction of ethylene oxide itself occurs, suppressing the main reaction and, therefore, it seems that approximately 10 mols produces good results.

4. As catalysts, inorganic and organic bases and acids were used. Acids and organic bases proved ineffective as catalysts. Caustic soda gave good results, and the higher its concentration, the better the result.

5. Investigating the solubility of the reaction products in various solvents, the author obtained the following results: they dissolved in alkali and water, showed swelling in ethylene glycol chloroform among various organic solvents but proved insoluble in other solvents.

6. Measuring the decomposition point, specific viscosity and surface tension of the condensation products, the author obtained the following results: the lower the decomposition point, the higher is the oxide combined, and the specific viscosity of products of high degree of etherification is low. The surface tension of products of high degree of etherification is high.

1. 緒 言

前報において C. M. S. と酸化エチレンの反応につき報告したが、この回は C. M. C. と酸化エチレンを反応

させ Hydroxy-ethyl carboxymethyl cellulose (H. E. C. M. C.) を合成することについて述べる。C. M. C. は一名繊維素グリコール酸ともいい、グリコール酸のエーテルと考えられるものでゲル状においても極めて安定で

* 理工学部工業化学科教室

あって糊料、化粧品および医薬品の基材、食品等応用範囲が広い。本研究は C. M. C. に酸化エチレンを反応してヒドロキシエチル基を導入することにより、イオン性を非イオン性に変え、元の化合物と物理的、化学的性質の異なる新化合物を合成するにある。すなわち C. M. C. のもつ諸性質を変えずに、ポリエチレンオキサイド自体の柔軟性、水和性と合わせて両化合物の性質を兼ねそなえた新化合物を合成し、前記諸性質を促進させて加工性を増強させるにある。以上の目的を達成するため本研究は反応法として常圧液相、冷却、加圧の3種を選び、縮合の際の反応温度、時間、触媒量および種類、酸化エチレンの使用モル数、溶剤等の諸因子の影響につき検討した。反応温度、触媒の種類を変化し、一定反応時間おきに反応生成物の結合オキシド量を Morgan 氏法により測定し、最適の上記因子を求め、また生成物の粘度、表面張力、分解点、溶剤に対する溶解性を調べ、C. M. C. に対するエーテル化度の度合を算定し、各エーテル化合物の特性、性能につき報告する。

2. 実験法

1) 酸化エチレンおよび C. M. C.

a) 酸化エチレン：日本曹達 KK の御好意により提供を受けたボンベ入りの酸化エチレンを氷冷液化して使用。

b) C. M. C.：昭和樹脂工業 KK の御好意により提供を受けた C. M. C. を使用。

分析結果

水	分	8.7%
	pH	6.7~6.9
粘	度	446.2 C. P. S.
エーテル化度		0.649
透	明	50.2
不	純	重金属 P. P. M. 単位で入っている程度

c) 触媒

苛性ソーダ（濃度 10, 18, 36%）

苛性カリ（濃度 10, 18, 36%）

塩酸（20%）

ピリジン

d) 溶媒

アセトン、メタノール。

2) C. M. C. のエーテル化

a) 常圧液相法

酸化エチレンと C. M. C. の反応において液相、気相の両反応が考えられるが、本報では液相反応を試みた。

C. M. C. と溶媒（アセトン、メタノール）触媒を充分混合した反応器中に密閉し、一定時間内に酸化エチレンを導入する。

反応条件としては

温度：30°C

時間：3, 5, 8 時間

酸化エチレンのモル数：4, 6, 8 mol

触媒：苛性ソーダ（濃度 18%）

苛性カリ

ピリジン

溶媒：メタノール、アセトン。

b) 加圧反応

内容 100cc 坂下製作所製電磁攪拌型加圧釜を使用し、液相法におけると同様に C. M. C. と触媒を充分混入して反応器中に入れ、酸化エチレンを液化導入した。

反応条件

温度：50, 80, 100°C

時間：1, 3, 5, 8 時間

酸化エチレンモル数：4, 8, 12, 20 mol

触媒：苛性ソーダ（濃度 10, 18, 36%）

苛性カリ（" 10, 18, 36%）

塩酸（" 20%）

ピリジン

反応圧力：2~10 気圧を選んだ。

c) 冷却反応

加圧、液相両反応におけると同様に反応器中 C. M. C. と触媒をよく混合し、酸化エチレンを導入した。

反応条件

温度：0~0.5°C

時間：1, 3, 5, 8, 24 時間

酸化エチレンモル数：4, 12 mol

触媒：苛性カリ（濃度 18, 36%）

苛性ソーダ（" 18%）

ピリジン

d) 精製法

反応生成物を攪拌しつつメタノールにて充分洗滌し、P. P. を指示薬として、酢酸-メタノール混合液で中和しメタノールにて繰返し洗滌した。エーテル化度の高い生成物は石油エーテルにて洗滌し、汙過後真空乾燥する。

3. 分析法および物理的測定

a) エーテル基の分析

前報同様 Morgan 氏法に従った。

b) 粘度

試料の粘度測定は毛細管法により 0.1, 0.5, 1% 水溶

第1表 液相反応における反応条件並びに分析結果

実験 番号	試料 g	酸化エ チレン mol	反応 温度 °C	反応 時間 hr.	触 媒		溶 媒		分 析 結 果		
					種 類	容量 cc	種 類	容量 cc	C ₂ H ₄ とし ての C ₂ H ₄ O %	C ₂ H ₅ I とし ての C ₂ H ₄ O %	総 計 %
L-1	5	4	30	3	18% NaOH	1	アセトン	50	1.26	1.89	3.15
2	"	"	"	"	"	5	"	"	1.65	7.53	9.18
3	"	"	"	"	"	10	"	"	1.48	6.58	8.06
4	"	"	"	5	"	1	"	"	1.36	2.03	3.39
5	"	"	"	"	"	5	"	"	2.54	7.54	10.08
6	"	"	"	"	"	10	"	"	1.53	5.83	7.36
7	"	"	"	8	"	1	"	"	1.29	2.39	3.68
8	"	"	"	"	"	5	"	"	2.57	9.48	12.05
9	"	"	"	"	"	10	"	"	2.66	7.92	10.58

液の3種類につき測定し、0.5% 水溶液試料については温度と粘度の関係を測定した。

c) 表面張力

水溶液として濃度 0.1, 0.5, 1% の3種類について

Du Nouy の表面張力計で測定した。

d) 溶解性

種々の有機溶剤および無機溶剤に対する H.E.C.M.C. の溶解性は製品の処理および用途につき必要なのでしらべた。その方法としては有機溶剤および無機溶剤 10cc を試験管にとり、これに試料 100mg を振盪しながら加え、24 時間放置後その結果を完全溶解、部分溶解、不溶解、分解および膨潤に分けた。

e) 分解点

真空乾燥した試料一定量を取り、島津電気式熔融点測定装置を使用した。

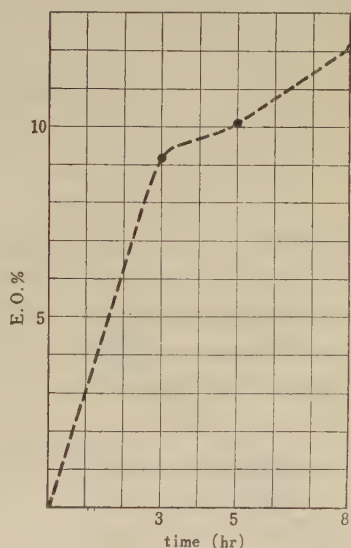
4. 実験結果ならびに考察

1) 液相反応の場合

a) 反応時間および触媒量の影響

酸化エチレンのモル数、反応温度、溶剂量を一定にし

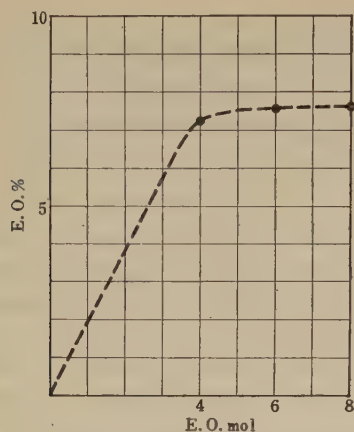
て上記二因子につき検討すると第1表に示すように反応時間の増加とともにそのオキシド結合量は高くなるが、反応の初期にその速度が急激に上昇し、以後は緩慢であ



第1図 反応時間変化による影響

第2表 液相反応における酸化エチレンモル数変化による分析結果

実験 番号	試料 g	酸化エ チレン mol	反応 温度 °C	反応 時間 hr.	触 媒		溶 媒		分 析 結 果		
					種 類	容量 cc	種 類	容量 cc	C ₂ H ₄ とし ての C ₂ H ₄ O %	C ₂ H ₅ I とし ての C ₂ H ₄ O %	総 計 %
L-M-1	5	4	30	3	18% NaOH	5	メタノール	50	1.37	5.86	7.23
2	"	6	"	"	"	"	"	"	1.76	5.79	7.55
3	"	8	"	"	"	"	"	"	2.18	5.36	7.54
4	"	4	"	5	"	"	"	"	1.68	6.04	7.72
5	"	6	"	"	"	"	"	"	1.24	6.81	8.05
6	"	8	"	"	"	"	"	"	1.53	6.78	8.31



第2図 酸化エチレン使用モル数
変化による影響

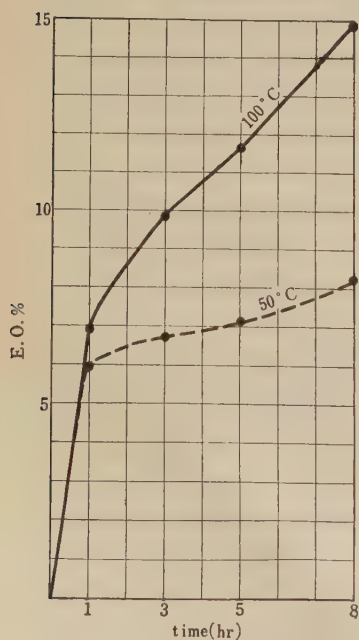
る。次に酸化エチレンのモル数、反応温度、溶剂量を一定にして、反応時間、3、5、8時間の三段階について触媒として苛性ソーダ 18% 水溶液を 1、5、10cc と容量を変化して反応を行なったところ、各時間とも試料と同量すなわち 5cc の場合高い結合量を示した。以上の結果よりして液相反応においては反応時間は 5 時間で、触媒量は試料と同容量が適当と考えられる。

b) 酸化エチレン使用モル数の影響

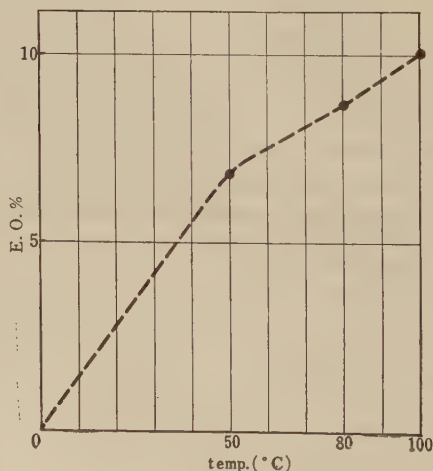
反応温度、触媒の容量および溶媒量を一定にして反応時間を 3、5 時間の 2 種を選び、酸化エチレン使用モル数を 4、6、8 モルと変化してその挙動をしらべると、反応時間が長いほうが結合量の増加は認めるが 2 時間の差では液相反応においては大きな変化を示さず、酸化エチレンの容量も増加の割には大なる変化なく 3 時間で 4 mol

第3表 加圧反応における反応時間温度変化による分析結果

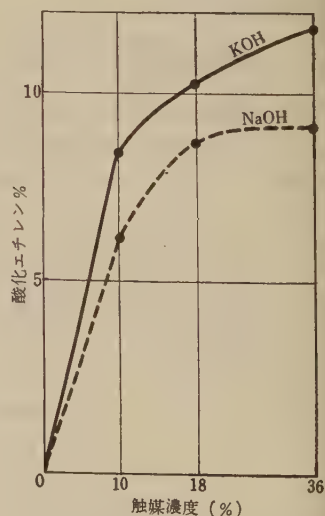
実験 番号	試料 g	酸化エ チレン mol	反 応 温 度 °C	反 応 時 間 hr.	触 媒		分 析 結 果		
					種 類	容量 cc	C_2H_4 として の C_2H_4O %	C_2H_5I として の C_2H_4O %	総 計 %
P-1	5	12	50	1	18% NaOH	3	1.09	4.89	5.98
2	"	"	"	3	"	"	1.69	5.03	6.72
3	"	"	"	5	"	"	0.82	6.21	7.03
4	"	"	"	8	"	"	1.48	6.81	8.29
5	"	"	100	1	"	"	1.90	5.02	6.92
6	"	"	"	3	"	"	2.03	7.92	9.95
7	"	"	"	5	"	"	3.32	8.35	11.73
8	"	"	"	8	"	"	3.86	11.55	15.41



第3図 反応時間の影響



第4図 反応温度の影響



第5図 触媒 (KOH, NaOH)
濃度の影響

第4表 加圧反応における酸化エチレンモル数変化による分析結果

実験番号	試料 g	酸化エチレン mol	反応温度 °C	反応時間 hr.	触媒		分析結果		
					種類	容量 cc	C ₂ H ₄ としての C ₂ H ₄ O %	C ₂ H ₅ I としての C ₂ H ₄ O %	総計 %
P-M-1	5	2	80	3	18% KOH	3	0.92	2.09	3.01
2	"	4	"	"	"	"	1.46	4.37	5.83
3	"	8	"	"	"	"	1.58	5.03	6.61
4	"	12	"	"	"	"	3.01	7.09	10.10
5	"	20	"	"	"	"	4.32	8.14	12.46

使用のときと5時間で8mol使用のときを比較してオキシンド結合量の増加は1.08%で本反応は初期にて急激に反応が進み、その後主反応速度は緩慢なるものと推定される。

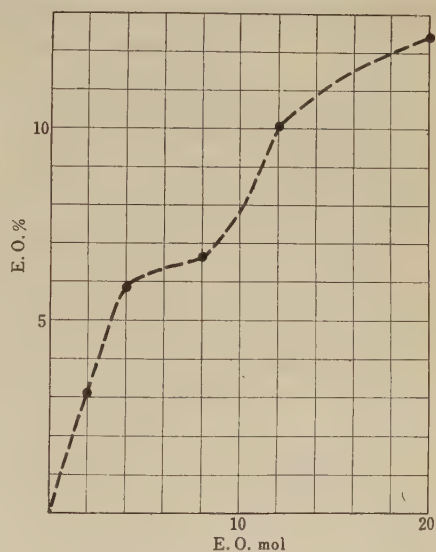
c) 溶媒の影響

溶媒としてはアセトン、メタノールの2種を選んだ結果、オキシンド結合量はアセトン使用時のほうがやや高い値を示したが、両者を比較すると触媒との混合並びに反応後の精製に際してもメタノール使用が適当と思われる。

2) 加圧反応の場合

a) 反応温度、時間の影響

酸化エチレンのモル数、触媒量を一定にして反応温度、50, 100°Cを選び、反応時間を1, 3, 5, 8時間と一定時間おきにオキシンド結合量を測定した結果、反応時間の増加とともにその結合量は増加し、特に反応温度100°Cを選んだときは時間とともに反応速度が速く8時間にて15.41%の結果を示した。これは50°Cを選んだときは温度、圧力が低いため主反応が進むにつれ、副反応の抑制が行なわれるため、速度が緩慢となるが、100°Cの場合は温度、圧力ともにやや高いため副反応の抑制がなく



第6図 酸化エチレン使用モル数変化による影響

主反応が進むものと考えられる。

b) 酸化エチレン使用モル数の影響

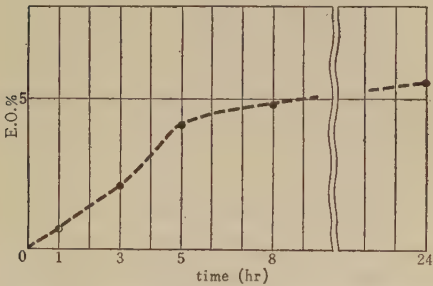
反応温度、時間、触媒量を一定にして酸化エチレン使

第5表 加圧反応における触媒変化による分析結果

実験番号	試料 g	酸化エチレン mol	反応温度 °C	反応時間 hr.	触媒		分析結果		
					種類	容量 cc	C ₂ H ₄ としての C ₂ H ₄ O %	C ₂ H ₅ I としての C ₂ H ₄ O %	総計 %
P-C-1	5	12	80	3	10% KOH	3	1.13	7.20	8.33
2	"	"	"	"	18% KOH	"	0.89	9.21	10.10
3	"	"	"	"	36% KOH	"	2.50	9.09	11.59
4	"	"	"	"	10% NaOH	"	1.29	4.81	6.10
5	"	"	"	"	18% NaOH	"	1.72	6.82	8.57
6	"	"	"	"	36% NaOH	"	2.13	6.79	8.92
7	"	"	"	"	20% HCl	"	—	—	—
8	"	"	"	"	ピリジン	"	1.65	6.38	8.03

第 6 表 冷却反応における反応条件並びに分析結果

実験 番号	試料 g	酸化エ チレン mol	反 応 温 度 °C	反 応 時、間 hr.	触 媒		分 析 結 果		
					種 類	容量 cc	C_2H_4 とし ての C_2H_4O %	C_2H_5I とし ての C_2H_4O %	総 計 %
C-1	5	4	0	3	18% KOH	1	0.47	1.18	1.65
2	"	"	"	7	"	"	1.30	2.58	3.88
3	"	"	"	3	36% KOH	"	0.77	1.05	1.82
4	"	"	"	7	"	"	0.96	2.67	3.63
5	"	12	"	1	18% NaOH	3	0.12	0.49	0.61
6	"	"	"	3	"	"	0.19	1.83	2.02
7	"	"	"	5	"	"	0.73	3.38	4.11
8	"	"	"	8	"	"	1.27	3.56	4.83
9	"	"	"	24	"	"	1.34	4.35	5.69
10	"	"	"	1	ピ リ ジ ン	"	0.26	1.28	1.54
11	"	"	"	3	"	"	0.34	3.96	4.30
12	"	"	"	5	"	"	1.02	5.09	6.11
13	"	"	"	8	"	"	1.41	7.52	8.93
14	"	"	"	24	"	"	0.97	8.18	9.15



第 7 図 冷却反応における反応時間の影響

用モル数を変化して実験を行なうと使用モル数の増加とともに酸化エチレンの結合量は高くなるが、モル数が多くなると精製物の着色度も増すため 8~12 モル程度が適当と思われる。

c) 触媒の変化による影響

触媒として苛性ソーダ、苛性カリ、塩酸、ピリジンを使用したが、各反応において、苛性アルカリがよい結果を示し、酸、ピリジンは触媒効果が少なくない。アルカリ濃度は高いほうがよい結果を示した。

3) 冷却反応の場合

反応時間および触媒濃度の変化

酸化エチレンのモル数、反応温度を一定にして反応時間を 3, 7 時間を選び、苛性カリ濃度を変えて反応させると、各濃度とも時間とともに結合量は増すが、高濃度使用時のほうがやや高い結果を示した。

次に触媒を苛性ソーダとピリジンを使用して 1, 3,

5, 8, 24 時間の段階に分け、その結合量を調べると時間とともに増加するのは、液相、加圧の場合と同様であるが、反応時間 5 時間で反応速度は一定となり、以後は高い反応率を示さない。反応時間が長くなると副反応酸化エチレン自体の重合、エチレングリコール等の生成のため主反応が抑制されるものと推定される。

4) 溶剤に対する溶解性

H. E. C. M. C. の無機、有機両性溶剤にたいする溶解性を調べると、水および苛性アルカリにたいしてはほとんど溶解し、結合オキンド量の高いものほど溶解度が高く、酸に対しては部分溶解性を示しアンモニアに対して

第 7 表 反応物の無機溶液に対する溶解性

番号	溶 剤	エーテル 化 %	C.M.C.	A	B	C	D
1	水		S	S	S	S	S
2	苛性ソーダ (2%)		"	"	"	"	"
3	" (7%)		"	"	"	"	"
4	" (18%)		"	"	"	"	"
5	苛性カリ (2%)		"	"	"	"	"
6	" (7%)		"	"	"	"	"
7	" (18%)		"	"	"	"	"
8	炭酸ソーダ (5%)		PS	PS	PS	PS	PS
9	塩 酸 (20%)		"	"	"	"	"
10	硫 酸 (20%)		"	"	"	"	"
11	硝 酸 (20%)		"	"	"	"	"
12	ア ン モ ニ ア		H	H	H	H	H

第8表 反応物の有機溶剤に対する溶解性

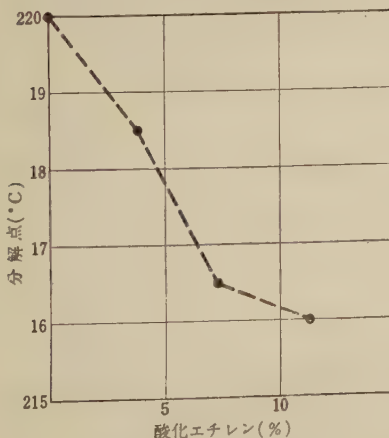
番号	溶 剤	エーテル 化 %	C.M.C.	A	B	C	D
1	ペンゾール		I	I	H	H	H
2	キシロール		"	"	"	"	"
3	トルオール		"	"	"	"	"
4	メタノール		"	"	I	I	I
5	エタノール		"	"	"	"	"
6	アセトン		"	"	"	"	"
7	クロロホルム		H	H	H	H	H
8	四塩化炭素		I	I	I	I	"
9	二硫化炭素		"	"	"	"	I
10	石油エーテル		"	"	"	"	"
11	エチレングリコール		H	H	H	H	H
12	氷 酢 酸		I	I	I	I	I
13	酢 酸 メ チ ル		"	"	"	"	"
14	酢 酸 エ チ ル		"	"	"	"	"

膨潤性を示した。有機溶剤に対しては、クロロホルム、エチレングリコールには膨潤性を示し、結合オキシド量の高いものはキシロール、トルオール、ペンゾール等の芳香族化合物に膨潤性を示すが、他の溶剤には不溶性の結果を得た。

5) 分解点の測定

第9表 エーテル化度と分解点の関係

番 号	酸化エチレン (%)	分 解 点 °C
C. M. C.		220.0
C-2	3.88	218.5
L-M-1	7.23	216.5
P-7	11.73	216.0



第8図 分解点曲線

C. M. C. と H. E. C. M. C. 3種のエーテル化度の異なる試料につきその分解点を測定した結果、エーテル化度の高いほど分解点が低く、エーテル基の分析値 11.73% の試料は C. M. C. より 4°C 低い分解点を示した。

6) 縮合体の比粘度、表面張力測定結果

エーテル化度の変化による比粘度、表面張力を測定するため濃度 0.1, 0.5, 1% 水溶液の3段階に分け測定した結果比粘度は第10表に示すようにオキシド結合量の増加とともに低い結果を示し、表面張力は逆に高い結果を得た。親水性を増すために粘度は低くオキシド付加数が増加するとともに界面活性が高くなり表面張力も高い結果を示すものと考えられる。

第10表 比粘度測定結果

番 号	濃 度 エーテル 化 %	0.1%	0.5%	1%
C. M. C.		2.73	18.74	—
A	0.61	2.45	13.88	—
B	3.39	1.72	9.57	—
C	5.98	1.26	3.32	4.69
D	9.95	0.48	2.77	3.79
E	15.41	0.43	1.85	3.41

第11表 表面張力測定結果

番 号	濃 度 エーテル 化 %	0.1%	0.5%	1%
C. M. C.		59.90	56.47	—
A	3.39	63.78	60.65	—
B	5.98	70.65	63.00	61.40
C	9.95	76.75	69.10	66.50
D	15.41	79.38	71.40	68.34

4. 総 括

C. M. C. のオキシエチル化反応において常圧液相、冷却、加圧の3種類を選び、反応時の温度、時間、圧力、酸化エチレンの容量、触媒、溶媒の種類および容量等の諸因子を検討し、また反応生成物の粘度、表面張力、分解度曲線、各種溶剤に対する溶解性、および結合オキシド量を Morgan 氏法により分析して上記の諸因子と生成物の得量の関係をしらべた。

1. 液相反応において酸化エチレンのモル数、反応温度、溶剂量を一定にして反応時間、触媒量の影響を検討すると、反応の初期において反応速度が急激に進み、一

定の時間に達すると緩慢となる。次に苛性アルカリを触媒とした場合その量を3段階に分けて反応させると触媒量は試料と同容量のときよい結果を示した。

2. 反応温度および時間の影響を検討すると、常圧液相、冷却、加圧の3種反応とも時間とともに反応速度の増加を示すが、一定の時間をこす副反応を伴うため、結合オキシド量の増加は認められない。3種の反応中反応時間が短く溶剤の回収の必要のない点で加圧反応が優れており、100°C 付近の温度が良好と考えられる。

3. 酸化エチレンはその使用量を増加すると結合オキシド量は高い値を示すが、増加の割りに急激な反応性を示さない。これは量を多くすると酸化エチレン自体の重合反応が行なわれ、主反応が抑制されるものと考えられるので10モル付近がよいように思われる。

4. 触媒として無機、有機塩基および酸を使用した。酸、有機塩基は触媒効果少なく、アルカリがよく濃度が高いほうがよい結果を示した。

5. 溶剤にたいする溶解性をしらべたが、水およびアルカリに対してはほとんど溶解し、酸に対しては部分溶解性を示した。有機溶剤に対してはクロロホルム、エチレングリコールには膨潤性を示し、結合オキシド量の高いものは芳香族化合物ベンゾール、トルオール、キシロ

ール等に膨潤性を示すが、他の溶剤には不溶性の結果を得た。

6. 縮合体の分解点、比粘度、表面張力を測定した結果、分解点は結合オキシド量の高いほど低く比粘度は結合量の増加とともに低い結果を示し、表面張力は逆に高い値を得た。

終りに臨み本研究を行なうに当たり、種々御指導御鞭撻を賜わった庄野信司博士、並びに三羽忠広博士に深甚の謝意を表する。

(昭和33年4月 日本化学会第11年会にて一部講演)

引用文献

- 1) 池村 紘: 日本化学会東北支部大会講演要旨, (昭和32年10月)
- 2) 池村 紘: 日本化学会第11年会講演要旨, (昭和33年4月)
- 3) P. W. Morgan: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 18, 500 (1946)
- 4) 池村 紘: 日本大学工学研究所彙報, No. 13.
- 5) 池村 紘: 日本大学工学研究所彙報, No. 14.
- 6) 池村 紘: 日本大学工学研究所彙報, No. 16.

間歇全還流拔去蒸溜について

(1959 年 6 月 1 日受理)

小 島 和 夫*

Intermittent Total Reflux Removal Distillation

By Kazuo KOJIMA

In the first paper¹⁾, the total reflux removal distillation was introduced as a method of batch distillation. This paper proposes the method of "intermittent total reflux removal distillation" by the total reflux removal column.

In the course of this "intermittent total reflux removal distillation" process, the liquid holdup in the over-flow vessel is taken out intermittently as a distillate, under the condition of total reflux and equilibrium state.

The fundamental equation of the "intermittent total reflux removal distillation" with binary mixture are obtained from material balance; the relation between distillate composition and distillate in a removal is determined from the following equation.

$$\beta^{(m)} = \frac{\left(x_0 - \sum_{i=1}^{m-1} \beta^{(i)} x_D^{(i)}\right) - \left(1 - \sum_{i=1}^{m-1} \beta^{(i)}\right) x_S^{(m)}}{x_D^{(m)} - x_S^{(m)}} - H^* \frac{x_H^{(m)} - x_S^{(m)}}{x_D^{(m)} - x_S^{(m)}}$$

However, in the case where the amounts of distillate in all removals are equal, the next equation is applied

$$\bar{\beta} = \frac{(x_0 - x_S^{(m)}) - H^*(x_H^{(m)} - x_S^{(m)})}{x_D^{(m)} - m x_S^{(m)} + \sum_{i=1}^{m-1} x_D^{(i)}}$$

and the maximum possible separation is given as follows

$$\sigma = e^{\lambda} \cdot H^* \int e^{-\lambda} \left(\frac{1}{x_D - x_S} \right) \left(\frac{dx_H}{dx_S} \right) dx_S + e^{\lambda} \cdot \kappa$$

Fig. 1 through Fig. 3 show the experimental results of "intermittent total reflux removal distillation." Fig. 4 (left) shows the condensed results of experiments, Fig. 4 (right), the condensed results of calculated values.

The conclusion deduced from these figures is that the less the amount of distillate, the sharper is the separation obtained, and the effect of holdup is detrimental.

1. 前 が き

回分蒸溜方法としての全還流拔去蒸溜¹⁾は、1回の溜分拔去で仕込中の軽質成分を回収するのを特徴とした。しかし、方法的にまた実際的にも、溜分の拔去を1回に限定することなく、仕込量のすべてを溜出せしめる場合が考慮されなければならない。

本報は全還流拔去蒸溜塔を用い、全還流下の平衡条件下に、塔頂にある容器内の液を繰返し拔去して溜分とする方法を、間歇全還流拔去蒸溜とし、その基礎式、拔去

溜分量の大小による蒸溜結果の相違、およびホールドアップの影響等を実験値と理論値にもとづいて論じたものである。

2. 基 礎 式

2成分系を n 理論段塔で、間歇全還流拔去蒸溜する場合の基礎式は、溜分拔去の回数を添字 (1), (2) …… (m) であらわすと、溜分拔去ごとに求めた一連の物質収支から求められる。さて以下の説明にあたってつぎの仮定をおく： 各段上の液ホールドアップは等しく、また不変

* 工業化学科化学工学研究室

である、蒸気ホールドアップと配管内全縮器内のホールドアップは無視する、蒸溜における全簡略仮定が成立する、蒸溜損失はないものとする。

まず、第1回の溜分抜去についてつぎの物質収支式をうる：

$$1 = \sigma^{(1)} + H^* + \beta^{(1)} \dots\dots\dots (1)$$

$$x_0 = \sigma^{(1)} x_S^{(1)} + H^* x_H^{(1)} + \beta^{(1)} x_D^{(1)} \dots\dots\dots (2)$$

したがって、 $\sigma^{(1)}$ を消去し $\beta^{(1)}$ についてとくと次式をうる：

$$\beta^{(1)} = \frac{x_0 - x_S^{(1)}}{x_D^{(1)} - x_S^{(1)}} - H^* \frac{x_H^{(1)} - x_S^{(1)}}{x_D^{(1)} - x_S^{(1)}} \dots\dots\dots (3)$$

(3) 式は第1回の溜分抜去についての溜出組成と溜出量の関係式であり、本質的に全還流抜去蒸溜式である。

第2回目の溜分抜去については、第1回到組成 $x_D^{(1)}$ の $\beta^{(1)}$ 量を溜出せしめたから、つぎの物質収支式をうる：

$$1 - \beta = \sigma^{(2)} + H^* + \beta^{(2)} \dots\dots\dots (4)$$

$$x_0 - \beta^{(1)} x_D^{(1)} = \sigma^{(2)} x_S^{(2)} + H^* x_H^{(2)} + \beta^{(2)} x_D^{(2)} \dots\dots (5)$$

したがって $\sigma^{(2)}$ を消去して $\beta^{(2)}$ について次式をうる：

$$\beta^{(2)} = \frac{(x_0 - \beta^{(1)} x_D^{(1)}) - (1 - \beta^{(1)}) x_S^{(2)}}{x_D^{(2)} - x_S^{(2)}} - H^* \frac{x_H^{(2)} - x_S^{(2)}}{x_D^{(2)} - x_S^{(2)}} \dots\dots\dots (6)$$

まったく同様に第3回目の溜分抜去に対して次式をうる：

$$\beta^{(3)} = \frac{(x_0 - \beta^{(1)} x_D^{(1)} - \beta^{(2)} x_D^{(2)}) - (1 - \beta^{(1)} - \beta^{(2)}) x_S^{(3)}}{x_D^{(3)} - x_S^{(3)}} - H^* \frac{x_H^{(3)} - x_S^{(3)}}{x_D^{(3)} - x_S^{(3)}} \dots\dots\dots (7)$$

したがって、一般に第 m 回目の抜去における溜出組成と溜出量の関係式としてつぎの一般式をうる：

$$\beta^{(m)} = \frac{\left(x_0 - \sum_{i=1}^{m-1} \beta^{(i)} x_D^{(i)}\right) - \left(1 - \sum_{i=1}^{m-1} \beta^{(i)}\right) x_S^{(m)}}{x_D^{(m)} - x_S^{(m)}} - H^* \frac{x_H^{(m)} - x_S^{(m)}}{x_D^{(m)} - x_S^{(m)}} \dots\dots\dots (8)$$

(8) 式は間歇全還流抜去蒸溜の基礎式である。ここに $x_D^{(i)}$, $x_H^{(i)}$, $x_S^{(i)}$ ($i = 1, 2, \dots, m$) は全還流下の関係組成値であるので、段数にしたがって定めることができ、したがってホールドアップ率を既知として抜去ごとの溜出量を計算することができる。また各溜出量に対する溜出組成は試行法によって計算することができる。

つぎに特殊な場合として、抜去ごとの溜出量が等しい場合には

$$\beta^{(1)} = \beta^{(2)} = \dots\dots\dots = \beta^{(m)} \equiv \bar{\beta} \dots\dots\dots (9)$$

となるので、(8) 式に代入して整理すると、第 m 回目の抜去についてのつぎの一般式をうる：

$$\bar{\beta} = \frac{(x_D - x_S^{(m)}) - H^* (x_H^{(m)} - x_S^{(m)})}{x_D^{(m)} - m x_S^{(m)} + \sum_{i=1}^{m-1} x_D^{(i)}} \dots\dots\dots (10)$$

また抜去溜分量を無限小とした場合には、つぎの物質収支が成り立つから

$$d(\sigma x_S) + H^* dx_H + x_D d\beta = 0 \dots\dots\dots (11)$$

$$d\beta = -d\sigma \dots\dots\dots (12)$$

(11), (12) から $d\beta$ を消去して次式をうる。

$$\frac{d\sigma}{dx_S} - \frac{\sigma}{x_D - x_S} = \left(H^* \frac{dx_H}{dx_S}\right) \left(\frac{1}{x_D - x_S}\right) \dots\dots (13)$$

したがってつぎの解をうる：

$$\sigma = e^{\lambda H^*} \int e^{-\lambda} \left(\frac{1}{x_D - x_S}\right) \left(\frac{dx_H}{dx_S}\right) dx_S + e^{\lambda \kappa} \dots\dots\dots (14)$$

ここに $\lambda = \int \frac{dx_S}{x_D - x_S}$, κ は積分恒数である。

(14) 式は無限小量を無限に抜去する場合の基礎式であるので、間歇全還流抜去蒸溜による最高の分離をあたえるものである。

なお、 x_D , x_H , x_S は全還流下の平衡組成値であるので、(14) 式はホールドアップを考慮した有限一定還流比蒸溜³⁾で、最高の分離をあたえることが予想された全還流 Mc Cabe-Thiele ステップ蒸溜曲線式²⁾でもある。したがって間歇全還流抜去蒸溜とホールドアップを考慮した有限一定還流比蒸溜における最高可能分離は一致するものと考えられる。

以上段塔についての基礎式を考察したが、充填塔の場合には、各 H. E. T. P. 中の液ホールドアップが等しくまた不変であるとし、各段上の液組成のかわりに各 H. E. T. P. の平均液組成を用いれば、段塔式は充填塔式となる。なお以上の考察において、仕込量は釜にのみ供給されるものとした。

3. 装置と方法

実験装置は先の研究²⁾に用いた全還流抜去蒸溜塔をそのまま引続き使用した。したがって塔構造の詳細、メチルシクロヘキサン・トルエンを用いた性能試験結果等は省略する。

実験方法は、全還流抜去蒸溜の場合には、ただ一度の溜分抜去であったが、本研究では繰返し溜分の抜去を行なうので、あらかじめ適当量の溜分がえられるように溢流容器内の停滞液量を定め、全還流下で塔を平衡に達せ

しめた後、注射器様円筒を下げて下部のコックから溜分の抜去を行なった。溜分抜去後には、ただちに注射器様円筒をもとの位置に固定し、再び全還流下で平衡に達せしめては溜分の抜去を繰り返すことによった。

4. 結果と考察

実験結果 Fig. 1 は7理論段と釜よりなる充填塔で、仕込組成を10モル%メチルシクロヘキサン・トルエン、ホールドアップ百分率を5%、1回の抜去溜分を仕込量に対して、それぞれ大略2, 4, 7%の割合として間歇全還流拔去蒸溜を行なった場合の実験結果である。Fig. 1において、溜出組成は溜出百分率に対して階段的变化をしめているが、これは溢流容器内の停滞液を一度に溜出液として抜去するため一定の平均組成液がえ

られるからであり、有限一定還流比蒸溜において瞬間溜出組成が任意の溜出百分率下で一定であることは本質的に異なるものである。

Fig. 2 および Fig. 3 はホールドアップ百分率を10および15%とした場合の結果である。

Fig. 1~3 から蒸溜結果を考察するに、同一ホールドアップ百分率下の溜出組成は、1回の抜去量すなわち溜出量が小さいほど高濃度ではじまり、抜去を行なうにつれて急激に溜出組成を減少する。一方、1回の抜去量が大きい場合には、抜去量が小さい場合と比較すると低濃度からはじまるが、抜去を行なってもゆるやかに溜出組成を減ずる。この抜去量の大小による組成の高低、および抜去につれての組成変化は物質収支にのみ起因するものである。

抜去溜分量およびホールドアップの影響 Fig. 4 (left) は Fig. 1~3 にしめた実験結果を80% nominal cut point 対ホールドアップ百分率の図表に整理したものであり、抜去溜分量およびホールドアップの影響を明確に表示するものである。

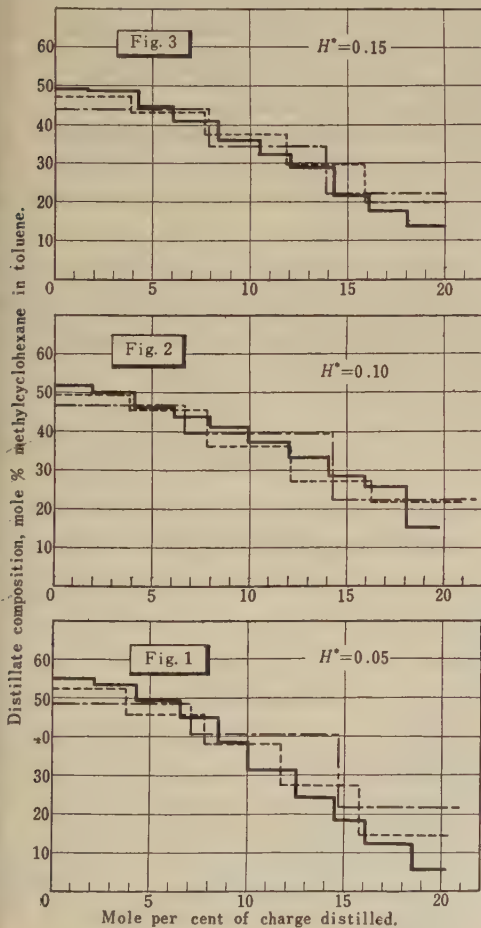
Fig. 4 (left) から、まず同一ホールドアップ百分率下の一回の抜去量の大小による蒸溜結果の良否を考察すると、ホールドアップ百分率にかかわらず、1回の抜去量が小さいほど、80% nominal cut point の平均溜出組成は大となり、したがって1回の抜去量が小さいほど分離は良好となる。

ホールドアップの影響は、全還流拔去蒸溜から期待されるごとく、ホールドアップ率の増加は常に分離を低下せしめるものである。

計算値と実験値との比較 Fig. 4 (right) は7理論段と釜よりなる充填塔で、仕込組成を10モル%メチルシクロヘキサン・トルエン、ホールドアップ率を0, 5, 10, 15%, 1回の抜去量すなわち溜出量を仕込量に対してそれぞれ2, 4, 7%として、まず溜出量と溜出組成の関係を(12)式から計算し、しかるのち80% nominal cut point の平均溜出組成対ホールドアップ百分率の図表に整理したものである。また図中点線でしめた曲線は、無限小量を抜去した場合の関係値である。

さて Fig. 4 (right) の考察は興味深い、すなわち無限小量を抜去した場合の最高可能分離に対して、1回の抜去溜分が0.02の値であっても、著るしい接近をしめているからである。したがって、間歇全還流拔去蒸溜によって、最高可能分離をあたえるように操作することはさほど困難でないと考えうる。

なお、計算値は、抜去溜分およびホールドアップ百分



H^* : S mole ratio holdup: 7 theoretical plates and still; charge composition, 10 mole % methylcyclohexane in toluene.

Fig. 1~3. Experimental results.

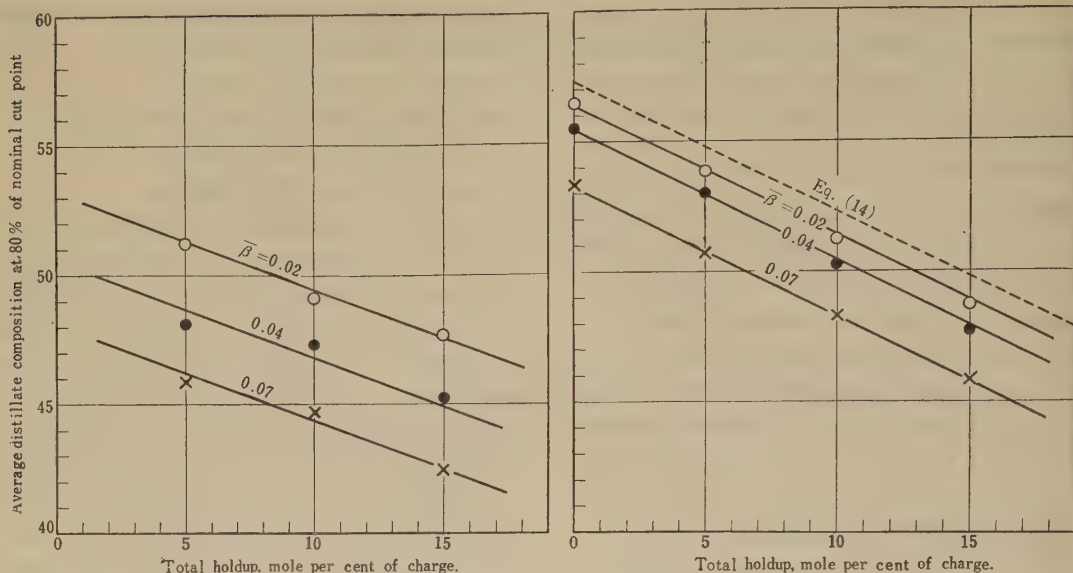


Fig. 4. Experimental (left) and calculated (right) results.

7 theoretical plates and still; charge composition, 10 mol per cent methylcyclohexane in toluene.

率に対して、実験値と同様な影響をしめしており、その値も大略実験値と一致している。

5. むすび

全還流下で繰返し溜分を抜去する間歇全還流抜去蒸溜について、2成分系の基礎式をえた。また充填塔で実験を行ない、1回の抜去溜分が少ないほど、鋭い分離がえられること、ホールドアップ率の増加はつねに分離を低下させること等をしめた。

また、実験と同一条件下で計算を行ない、計算値が実験値と大略一致すること、さらに同一段数、仕込組成、ホールドアップ率下の最高可能分離をうるように操作することが、さほど困難でないことを明らかにした。間歇全還流抜去蒸溜は間歇還流操作法⁴⁾ (intermittent reflux operation) と同様、有効な蒸溜法であろう。

Nomenclature

H^* : total holdup, expressed as a mol fraction of the original charge.

x : mol fraction more volatile component in liquid mixture.

x_0 : mol fraction more volatile component in the original charge.

β : amount of distillate by the removal, expressed as a mol fraction of the original charge.

σ : the amount of residue, also expressed as a mol fraction of the original charge.

$\bar{\beta} \equiv \beta^{(1)} = \beta^{(2)} = \dots = \beta^{(m)}$

Subscripts

(1), (2), \dots , (m): refer to 1st, 2nd, \dots , m th removals, respectively.

D, H, S : refer to distillate, total holdup, residue, respectively.

References Cited

- 1) Kojima, K.: *Chem. Eng. (Japan)*, **21**, 803 (1957).
- 2) Kojima, K.: *ibid.*, **22**, 492 (1958).
- 3) Kojima, K.: *Kemikaru Enjinayaringu.*, **3**, 3 (1958).
- 4) Oldroyd, D.M. & Goldblatt, L.A.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 761 (1946).

快削性黄銅板の機械的性質におよぼす Sn, Cd, Al の 影 響

(1959 年 6 月 1 日受理)

青 木 頭 一 郎*

Effects of Sn, Cd, and Al on Mechanical Properties of "Free Cutting Brass"

By Kenichiro AOKI

The leaded brass alloys, e. g., designated in J. I. S. as H 3202, H 3203, H 3207 and in A. S. T. M. as B 171, B 124, No. 2 are known to be "free cutting brass."

However, the effects of the elements Sn, Cd, and Al on these alloys have not yet been clearly known. Investigations on the mechanical properties of leaded brass sheets containing Sn, Cd, and Al were carried out to reveal the effects of these elements.

The results obtained were as follows:

- (1) The critical amounts being harmless to the mechanical properties of leaded brass were 1.0, 1.0, and 0.5 per cent for Sn, Cd, and Al, respectively.
- (2) From observations by metallography, it was found that the α and β phases in leaded brass did not change with the addition within the above mentioned amounts of Sn, Cd, and Al.
- (3) The elastic limits of leaded brasses increased also by alloying with Sn, Cd, and Al.

1. 緒 言

快削性黄銅としては鉛入黄銅が用いられ、JIS H 3202, H 3203, H 3207 あるいは ASTM B 171, B 124, No. 2 などが規格としてある。これらに対する Sn, Al, Cd の影響はまだ明らかにされていない。本研究はこれらの元素が鉛入 4/6 黄銅板の機械的性質におよぼす影響を検討した。

2. 試料および実験方法

2.1. 試 料 作 成

本実験に用いた地金は、銅は 99.96% の電解銅、亜鉛は 99.9% 以上の電気亜鉛、スズは 99.0~99.97% 程度、カドミウムは 99.9% 以上、アルミニウムは 99.97% である。銅と亜鉛の割合はアルミニウム、スズ、カドミウムおよび鉛を添加した残りを 6:4 に配分して溶解、鋳造した(第 1 表参照)。鋳造したインゴット数は 9 個、インゴットの大きさは 125×100×27 mm, 各インゴットは旋盤で面取りし、均質加熱処理は 700°C×13 hr. 行なった。約 20 mm の厚みを持つ各インゴットは以下のような過程を経て板材となった。すなわち約 20~10 mm まで熱間圧延、650°C×30 min. 焼鈍し、10~8 mm ま

で旋盤で切削、600°C×1 hr. 中間焼鈍、8~4 mm まで冷間圧延、600°C×1 hr. 中間焼鈍、酸洗いを經て 30%, 50% の圧延率をもつ 2 種の圧延板とした。ただしカドミウムを添加し鉛入黄銅板については 20%, 50% の 2 種である。なおアルミニウム 2.0% を添加したものは圧延不可能となり試料とならなかった。

第 1 表 各試料の合金組成

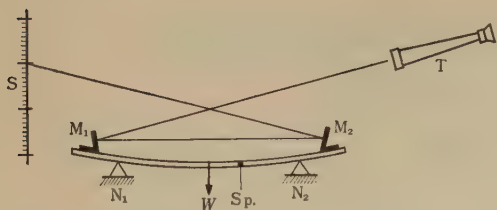
Pb %	Sn 又は Cd 又は Al %	Cu %	Zn %
2.0%	0.5%	58.5%	39.0%
2.0%	1.0%	58.2%	38.8%
2.0%	2.0%	57.6%	38.4%

(重量 パーセント)

2.2. 実験方法

引張強さ、降伏点、弾性限 (Martens の鏡装置使用)、伸びの測定は 2 t のレバー式万能試験機を使用し、圧延度 50% の板のみにして行なった。ヤング係数の測定は第 1 図のように静荷重による曲げの“たわみ”を光学的に測定する方法を用いた。本測定装置によれば測定誤差は 3% 前後である。

* 理工学部機械工学科



N_1, N_2 ; 支点(双梁) W ; 荷重 M_1, M_2 ; ミラー
 S ; スケール T ; 望遠鏡 Sp ; 試料

第1図 ヤング率(E)の測定装置とその誤差

E の測定に関して;

本測定装置によれば、測定誤差は3%前後に納まる。
 すなわち;

$$E = \frac{3(2D+a)l^2}{2d^3b} \cdot \frac{P}{x}$$

測定誤差計算によれば、 E の誤差は

$$\frac{dE}{E} = \frac{da}{a} + 2\frac{dl}{l} + \frac{dP}{P} + 3\frac{dd}{d} + \frac{db}{b} + \frac{dx}{x} + \frac{dD}{D}$$

上式の中

〔測定範囲〕	〔測定可能寸法〕	〔誤差〕
D ; 1200 mm	1 mm	0.1% 以下
a ; 105 mm	2/10 mm	0.2 "
l ; 100 mm	2/10 mm	0.2 "
P ; 50 g (100 g)	0.001 g	0.002 (0.001)% 以下
b ; 11 mm	1/100 mm	0.06% 以下 (0.666%)
x ; 17 (30) mm	2/10 mm	1.2 "
d ; 1.0 mm	5/1000 mm	1.5 "

故に 合計誤差 $\frac{dE}{E} = 3.262\%$ となる。

3. 実験結果とその考察

3.1. 弾性限 ($\sigma_{0.02}$), 降伏点 ($\sigma_{0.2}$), 引張強さ (σ_B), および伸び (δ).

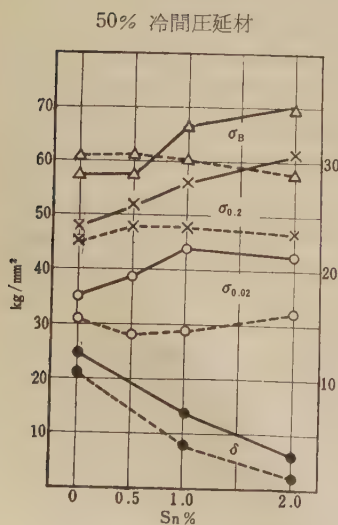
3.1.1. Sn の添加 (第2図, 第2表参照)

Sn を添加した場合の顕微鏡組織を検討すれば、0.5% 添加では α 相と β 相 (6:4), 1.0% 添加では α 相と β 相 ($\alpha \approx \beta$), 2.0% 添加では α 相と β 相 ($\beta > \alpha$) となり、Sn 量の増加とともに β 相の量が増加する。すなわち $\alpha + \beta$ の範囲では焼鈍状態においても、加工状態においても、Sn 量の増加とともに σ_B , $\sigma_{0.2}$, $\sigma_{0.02}$ は増加し、 δ は逆に減少している。また $600^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$. 焼鈍した場合は伸びの異方性は Sn 量の増加とともに減少する傾向がある。

3.1.2. Cd の添加 (第3図, 第2表参照)

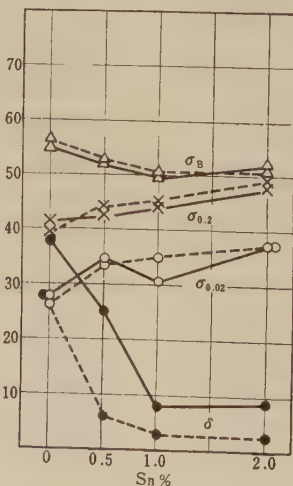
Cd を添加した場合の顕微鏡組織について検討すれば 0.5% 添加では α 相と β 相, 1.0% および 2.0% 添加においても α 相と β 相が共存し、Cd の添加量の増加とともに β 相の量が増加する。また Cd の添加量の増加に伴って、 σ_B , $\sigma_{0.2}$, $\sigma_{0.02}$ も増加し、 δ は逆に低下する。なお $600^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$. 焼鈍し後は伸びの異方性が Cd 量の増加とともに減少している。

50% 圧延材を $600^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$.
 焼鈍し



△; 引張強さ (σ_B), kg/mm^2 .
 ×; 降伏点 ($\sigma_{0.2}$), "
 ○; 弾性限 ($\sigma_{0.02}$), "

50% 圧延材を $200^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$.
 焼鈍し

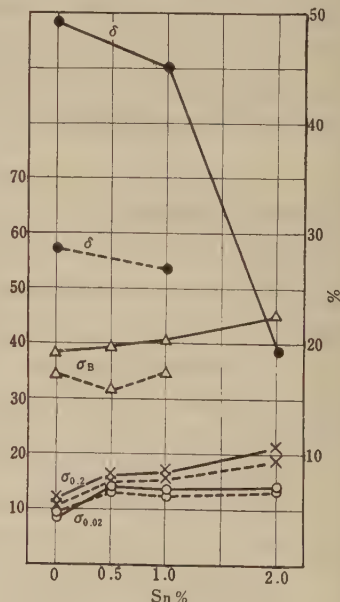


●; 伸び (δ) %

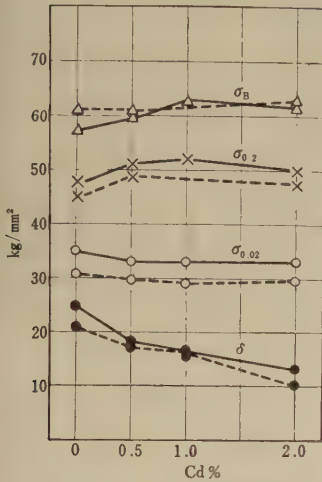
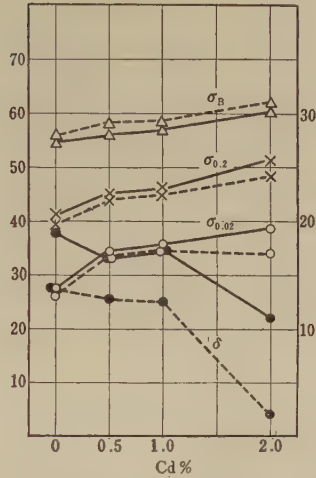
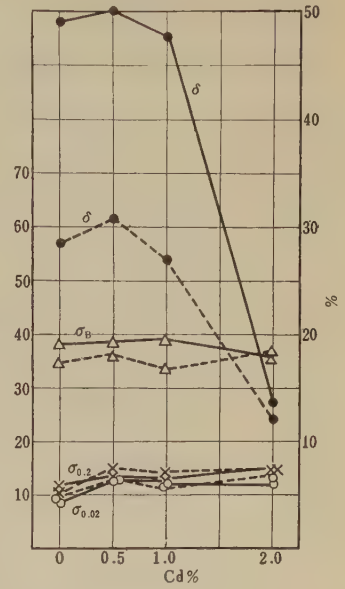
実線; 圧延方向に平行に採取した試料
 点線; 圧延方向に垂直に採取した試料

第2図

Sn 添加による機械的性質の変化



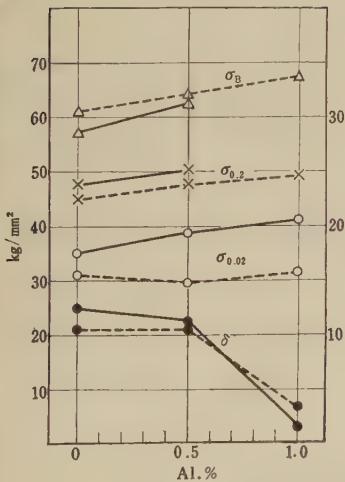
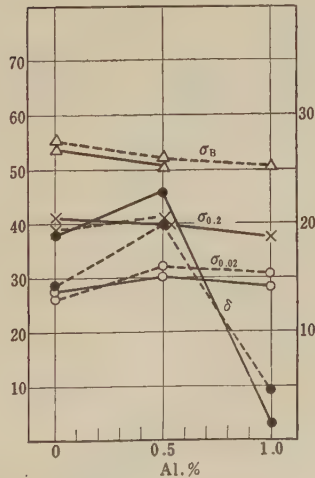
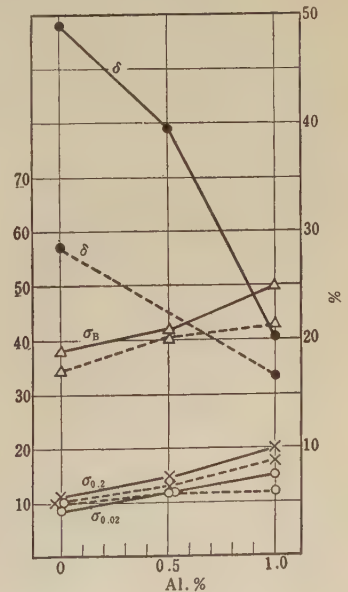
50% 冷間圧延材

50% 圧延材を 200°C×1hr.
焼鈍し50% 圧延材を 600°C×1hr.
焼鈍し

△; 引張強さ (σ_B), kg/mm². ●; 伸び (δ) %
 ×; 降伏点 ($\sigma_{0.2}$), " 実線; 圧延方向に平行に採取した試料
 ○; 弾性限 ($\sigma_{0.02}$), " 点線; 圧延方向に垂直に採取した試料

第3図 Cd添加による機械的性質の変化

50% 冷間圧延材

50% 圧延材を 200°C×1hr.
焼鈍し50% 圧延材を 600°C×1hr.
焼鈍し

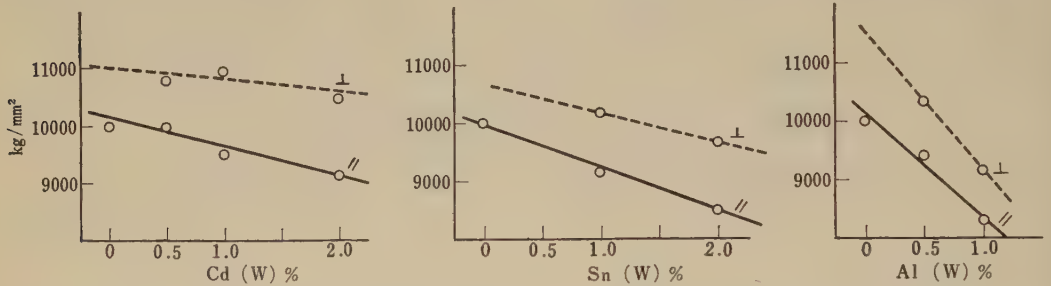
△; 引張強さ (σ_B), kg/mm². ●; 伸び (δ) %
 ×; 降伏点 ($\sigma_{0.2}$), " 実線; 圧延方向に平行に採取した試料
 ○; 弾性限 ($\sigma_{0.02}$), " 点線; 圧延方向に垂直に採取した試料

第4図 Al添加による機械的性質の変化

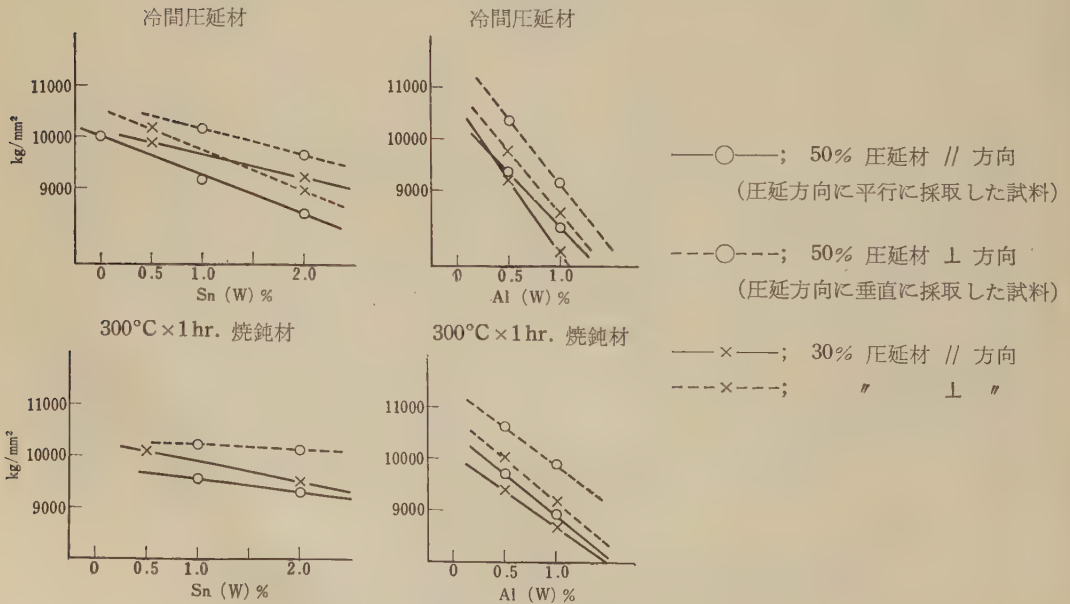
第 2 表 各試料の引張強さ (σ_B), 降伏点

添 加 元 素		鉛入 4/6 黄銅板 50% 圧延材								50%	
		σ_B		$\sigma_{0.2}$		$\sigma_{0.02}$		δ		σ_B	
		//	⊥	//	⊥	//	⊥	//	⊥	//	⊥
0		57.5	61.0	47.6	44.9	34.8	30.9	12.3	10.5	54.8	55.3
Cd	0.5	60.2	61.9	51.0	49.0	33.2	/	9.2	8.9	56.3	57.7
	1.0	62.6	/	52.0	/	33.0	29.0	7.8	8.1	57.1	58.1
	2.0	61.7	62.8	50.1	47.6	32.8	29.4	6.5	5.1	60.8	61.8
Sn	0.5	58.1	61.3	51.5	48.0	39.1	28.3	/	/	52.5	52.8
	1.0	66.4	60.5	56.6	47.6	44.2	29.2	7.1	3.8	50.4	51.2
	2.0	69.9	57.8	61.0	46.2	42.8	32.4	2.7	0.8	51.7	50.8
Al	0.5	62.8	63.2	50.1	47.2	39.0	29.5	11.2	10.4	51.2	51.8
	1.0	/	67.1	/	49.0	40.8	31.6	1.2	3.6	/	50.4

(σ_B , $\sigma_{0.2}$, $\sigma_{0.02}$; kg/mm², δ ; %)



//; 圧延方向に平行に採取した試料 ⊥; 圧延方向に垂直に採取した試料
第 5 図 Sn, Cd, Al 添加によるヤング率 (E) の変化



第 6 図 ヤング率 (E) と温度の関係

(σ_{0.2}), 弾性限 (σ_{0.02}), 伸び (δ) の値

圧延材を 2000°C×1hr. 焼鈍材						50% 圧延材を 600°C×1hr. 焼鈍材							
σ _{0.2}		σ _{0.02}		δ		σ _B		σ _{0.2}		σ _{0.02}		δ	
//	⊥	//	⊥	//	⊥	//	⊥	//	⊥	//	⊥	//	⊥
40.8	39.1	27.5	26.1	19.1	14.0	38.2	34.5	11.1	10.3	8.5	9.2	49.0	28.5
44.8	44.3	34.2	32.8	16.4	12.8	38.4	36.6	13.7	15.2	13.0	12.9	50.2	30.8
45.8	45.1	35.4	33.8	17.4	12.6	38.8	33.6	13.4	13.8	12.7	12.1	47.7	27.0
51.5	48.9	38.4	33.8	11.0	2.0	36.3	36.8	14.5	14.4	12.0	13.1	13.7	12.2
43.3	43.5	34.6	33.9	12.6	3.0	38.9	31.3	15.6	14.7	13.7	12.8	/	/
44.4	45.7	30.2	35.0	4.0	1.6	40.7	34.8	16.6	15.5	13.0	12.1	45.0	26.8
48.1	49.1	37.2	37.0	4.0	1.3	44.7	/	21.2	19.1	13.7	12.8	19.4	/
39.7	40.5	29.9	31.9	23.2	19.8	42.0	41.7	14.1	13.7	12.2	12.0	39.4	/
36.7	/	28.3	30.3	1.6	4.6	50.0	42.9	20.1	17.9	14.7	12.8	20.5	16.8

3・1・3. Al の添加 (第4図, 第2表参照)

Al を添加した場合の顕微鏡組織は, 0.5% 添加では α 相と β 相 (α≡β), 1.0% 添加では β 単相となる。

前にも述べたとおり Al を 2.0% 添加した試料は冷間加工が不可能であったから β 単相あるいは β 相と γ 相の共存まで行っていると思われる。Al の添加量の増加とともに β 相の量が増加し, Al 1.0% 添加ではすでに β 単相を示している。α 相と β 相の共存範囲では焼鈍状態でも, 加工状態でも Al の添加量の増加とともに σ_{0.02}, σ_{0.2}, σ_B は増加し, δ は逆に低下する傾向が見られる。

各元素添加による弾性限, 降伏点, 引張強さ, 伸び等

の結果と加工性を考慮に入れ, 弾性限の高い材料を望むとすれば, Sn 1.0%, Cd 1.0%, Al 0.5% 付近までが弾性限を高くせしめ得る限界添加量といえる。

圧延方向に平行に採取した試料の弾性限および降伏点のみについて, Sn, Cd, Al の3元素の添加効果を比較すれば, 50% 冷間加工板では Al, Sn に比して Cd が一番低く, 200°C×1hr. 焼鈍した板では Cd は Sn と同程度で, Al は Cd, Sn に比して低い。600°C×1hr. 焼鈍した板は Sn, Cd, Al と同程度である。

3・2. ヤング率 (E) (第3表参照)

第5図に Cd, Sn, Al 添加によるヤング率の変化を示した。各元素の添加量の増加に伴いヤング率は低下しそ

第3表 各試料のヤング率 (E) の値

		kg/mm ² 鉛入 4/6 黄銅板のヤング率 (E)									
添加元素		焼 鈍 材		30% 圧延材		50% 圧延材		30% 圧延材 300°C×1hr. 焼鈍材		50% 圧延材 300°C×1hr. 焼鈍材	
		//	⊥	//	⊥	//	⊥	//	⊥	//	⊥
0*		9300	9300	9300	10100	10000	11000	9650	10100	9400	10400
Cd	0.5	8930	9460	/	/	9980	10780	/	/	/	/
	1.0	9040	9210	/	/	9470	10940	/	/	/	/
	2.0	9130	9210	/	/	9130	10450	/	/	/	/
Sn	0.5	9490	9940	9890	10150	/	/	10090	10270	/	/
	1.0	8710	8370	9090	9240	9140	10150	9440	9240	9560	10190
	2.0	8080	7530	9220	8960	8480	9640	9520	9390	9300	10110
Al	0.5	9160	9500	9260	9780	9370	10360	9360	10000	9700	10630
	1.0	7590	/	7770	8570	8280	9190	8690	9180	8910	9910

*: 文献 3) //; 圧延方向に平行に採取した試料 ⊥; 圧延方向に垂直に採取した試料

の減少率は Cd, Sn, Al の順に烈しくなっている。これは亜鉛当量の考え方からいえば、 α 相と β 相の比率の変化がヤング率の低下をうながすことになる。

第 6 図はヤング率と熱処理の関係を示した。上段は Sn, Al を含む 50% および 30% 冷間圧延板のヤング率を表わし、下段は同じ試料を $300^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$. 焼鈍した場合のヤング率の変化を示した。第 6 図の結果を要約すれば、

- (1) 焼鈍によってヤング率 E の値が増加し、Sn および Al の添加量の増加に伴うヤング率 E の減少率が変化する。
- (2) 加工状態、焼鈍状態を通じ一般に \perp 方向（圧延方向に直角に採取した試料）のヤング率 E の値のほうが \parallel 方向（圧延方向に平行に採取した試料）の値よりも高いようである。
- (3) 50% の冷間圧延板のヤング率 E は第 3 元素を含まない 4/6 黄銅板の $E = 1000\text{kg/mm}^2$ ³⁾ に比較し、Sn 2.0% 添加では約 14~15%、Al 1.0% 添加では 17~18%、Cd 2.0% 添加では約 8~9% 程度の低下を示す。

4. 結 言

- (1) 弾性限、降伏点、引張強さ、伸び、ヤング率および加工性等を考慮すれば、Sn, Cd, Al の限界添加量はそれぞれ、1.0, 1.0, 0.5%（重量%）である。
- (2) この限界添加量は金相学的には α 相と β 相の共存する範囲である。
- (3) Sn 1.0%, Cd 1.0%, Al 0.5% のそれぞれの添加は鉛入 4/6 黄銅の弾性限を上昇せしめる。

鉛入 4/6 黄銅板のヤング率 E は 1000kg/mm^2 程度の測定値を示したが、この測定値は L. Guillet. Fils⁴⁾

の測定結果（40% Zn を含む試料に関するもの） 10400kg/mm^2 にほぼ一致し、A. Portevin⁵⁾ の出した 10700kg/mm^2 よりやや低い。また Fritz. Föster u. Wernner Köster⁶⁾ の振動法による測定結果では、加工度 50%（引抜き）で 10500kg/mm^2 のものが、焼鈍すれば 300°C で 11000kg/mm^2 、 $400^{\circ}\sim 500^{\circ}\text{C}$ では 12000kg/mm^2 、 800°C に至れば 13000kg/mm^2 と増大することを報告している。M. Cook, T.Ll. Richards & G.E. Bidmead⁷⁾ は黄銅の圧延方向のヤング率は変形度がなくなると増加するが、これは可動転位の発生によるものであろうと報告している。本実験では 400°C 以上の焼鈍は行なわなかったが、やはり鉛入 4/6 黄銅に第 3 元素を添加した場合でも同様の傾向が測定結果に表われている。

終りに本研究に関して種々御指導を賜りました東大航研麻田宏教授および和次郎助教の両先生に深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) Wernner Köster; Z. Metalk. 32, (1940), p. 160.
- 2) Herman Unkel; Z. Metalk. 29, (1937), p. 413.
- 3) 麻田, 和田, 青木; 東京大学理工学研究所第五回講演会（於東大理工研）(1949), 10. 27. 報告, 日本金属学会昭和 24 年度秋期講演会（於名古屋大学工学部）(1949), 11. 4. 報告.
- 4) L. Guillet. Fils; Rev. Me't, 36, (1939), p. 497.
- 5) A. Portevin; Compt. Rend, 177, (1923), p. 634.
- 6) Fritz. Föster u. Wernner. Köster; Z. Metalk. 29, (1937), p. 116.
- 7) M. Cook, T.Ll. Richards and G.F. Bidmead; J. Inst. Metals. 83, (1954), p. 41.

飛翔体の運動方程式の誘導

(1959 年 6 月 1 日受理)

両 角 豊 志

Equations of Motion of a Missile

By Toyoshi MOROZUMI

In order to investigate the motion of a missile, it is convenient to consider the missile as a rigid body and to study the motion of a moving coordinate system fixed to this body relative to a fixed coordinate system fixed in space. In the present study, general equations of motion which take into consideration the variation of mass due to the high rate of fuel consumption, as in the case of rocket aircraft, were derived. Although direct solutions of these equations is extremely difficult, simplified equations can be derived from them for cases of certain motions.

1. 緒 言

飛翔体の運動を調べるには、飛翔体を剛体と考えればそのおのおのの点 P_i の運動状態を知れば十分である。飛翔体に固定した運動座標系に関する P_i の位置ベクトルは一定であるから、空間に固定した静止座標系に対する運動座標系の運動状態を知れば、 P_i の運動状態を知ることができる。結局、飛翔体の運動は、これに固定した運動座標系の静止座標系に対する運動ということになる。しかし、ロケット航空機のように、はげしい燃料の消費に伴う質量の変化を無視し得ない場合には、系外との間に質点の交流が行なわれる、いわゆる開いた質点系として考えねばならない。実際には、構成質点の一部が燃焼ガスとして噴出されて、質量の変化をきたすということになる。

2. 運動方程式

飛翔体全体を一つの開いた質点系とみなし、それと同時に外部に噴出される燃焼ガスの質点系とから合成される一つの閉じた質点系については、運動量および角運動量に関する一般法則を適用し得る。

いま、時刻 t における飛翔体の運動量および角運動量、 $\mathbf{P}(t)$, $\mathbf{H}(t)$ は

$$\mathbf{P}(t) = \sum_i m_i \dot{\mathbf{r}}_{0i} \quad (1)$$

$$\mathbf{H}(t) = \sum_i m_i (\mathbf{r}_{0i} \times \dot{\mathbf{r}}_{0i}) \quad (2)$$

で表わされ、ここで、 \mathbf{r}_{0i} , $\dot{\mathbf{r}}_{0i}$ は時刻 t における飛翔体の静止座標系に対する位置ベクトルおよび速度ベクトルである。時刻 t の瞬間に噴出された燃焼ガスの静止座標

系に対する位置ベクトルおよび速度ベクトルを \mathbf{r}_{0k} , $\dot{\mathbf{r}}_{0k}$, 時刻 t において閉じた合成質点系に働く外力、すなわち空気力と重力の合力およびそれによるモーメントを \mathbf{F} , \mathbf{M} , とし、 Δt 時間内における質量および速度の変化を考慮すれば、(1), (2) 式より、つぎの 2 式を得る。

$$\sum_i m_i \frac{d}{dt} \dot{\mathbf{r}}_{0i} = \frac{d \sum_i m_i}{dt} (\dot{\mathbf{r}}_{0k} - \dot{\mathbf{r}}_{0i}) + \mathbf{F} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \sum_i m_i \frac{d}{dt} (\mathbf{r}_{0i} \times \dot{\mathbf{r}}_{0i}) \\ = \frac{d \sum_i m_i}{dt} (\mathbf{r}_{0k} \times \dot{\mathbf{r}}_{0k} - \mathbf{r}_{0i} \times \dot{\mathbf{r}}_{0i}) + \mathbf{M} \end{aligned} \quad (4)$$

この 2 式は質量の変化を考慮に入れた飛翔体の運動方程式である。

3. 運動量および角運動量

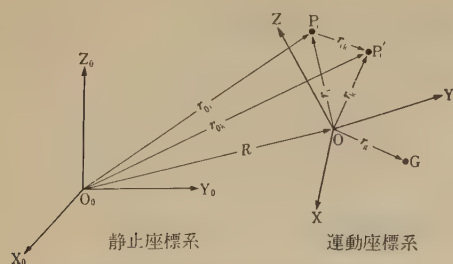
飛翔体に機体軸として固定した運動座標系の原点の位置、速度をそれぞれ \mathbf{R} , \mathbf{V} とし、質点系の i 番目の質点の位置およびその重心の位置を \mathbf{r}_{0i} , \mathbf{r}_{0g} とする。また運動座標系からみた質点の位置および重心の位置を \mathbf{r}_i , \mathbf{r}_g とすれば、閉じた合成質点系とみなした飛翔体の運動量 \mathbf{P} はつぎのように展開できる。

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \sum_i m_i \dot{\mathbf{r}}_{0i} \\ &= \sum_i m_i \mathbf{V} + \boldsymbol{\omega} \times \sum_i m_i \mathbf{r}_i \end{aligned}$$

ここで、全質量を m とし、 $\sum_i m_i \mathbf{r}_i = m \mathbf{r}_g$ であることに注意すれば

$$\mathbf{P} = m \mathbf{V} + \boldsymbol{\omega} \times m \mathbf{r}_g \quad (5)$$

となる。



第 1 図

よって, (5) 式より, $\sum_i m_i \frac{d}{dt} \dot{\mathbf{r}}_{0i}$ をつくり, これを少し変形すれば

$$\sum_i m_i \frac{d}{dt} \dot{\mathbf{r}}_{0i} = m \left(\frac{d^* \mathbf{V}}{dt} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{V} \right) + \dot{\boldsymbol{\omega}} \times m \mathbf{r}_g + \boldsymbol{\omega} \times m (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_g) \quad (6)$$

ここで, $\frac{d^* \mathbf{V}}{dt}$ は運動座標系からみた速度の変化割合であり, $\boldsymbol{\omega}$ は運動座標系の回転の角速度ベクトルである。

いま, 運動座標系の基本ベクトルを $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$, とし,

$$\mathbf{V} = U\mathbf{i} + V\mathbf{j} + W\mathbf{k}$$

$$\boldsymbol{\omega} = p\mathbf{i} + q\mathbf{j} + r\mathbf{k}$$

$$\mathbf{r}_g = x_g\mathbf{i} + y_g\mathbf{j} + z_g\mathbf{k}$$

とにおいて, (6) 式を成分で表わせば, 次式を得る。

$$\begin{aligned} \sum_i m_i \frac{d}{dt} \dot{\mathbf{r}}_{0i} &= [m(\dot{U} + qW - rV) + m\{\dot{q}z_g - \dot{r}y_g \\ &\quad - (q^2 + r^2)x_g + pqy_g + rpz_g\}]\mathbf{i} \\ &+ [m(\dot{V} + rU - pW) + m\{\dot{r}x_g - \dot{p}z_g \\ &\quad - (r^2 + p^2)y_g + qrz_g + pqx_g\}]\mathbf{j} \\ &+ [m(\dot{W} + pV - qU) + m\{\dot{p}y_g - \dot{q}x_g \\ &\quad - (p^2 + q^2)z_g + rpx_g + qry_g\}]\mathbf{k} \quad (7) \end{aligned}$$

つぎに, 運動量の場合と同様に, 角運動量 \mathbf{H} について, これを展開すれば

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \sum_i m_i (\mathbf{r}_{0i} \times \dot{\mathbf{r}}_{0i}) \\ &= \sum_i m_i \mathbf{R} \times \mathbf{V} + \sum_i m_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{V} + \mathbf{R} \times (\boldsymbol{\omega} \times \sum_i m_i \mathbf{r}_i) \\ &\quad + \sum_i m_i \mathbf{r}_i \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i) \quad (8) \end{aligned}$$

を得る。

よって, (8) 式より, $\sum_i m_i \frac{d}{dt} (\mathbf{r}_{0i} \times \dot{\mathbf{r}}_{0i})$ をつくり, これを変形して, $\mathbf{R} = 0$ とおけば

$$\begin{aligned} \sum_i m_i \frac{d}{dt} (\mathbf{r}_{0i} \times \dot{\mathbf{r}}_{0i}) &= m \mathbf{r}_g \times \left(\frac{d^* \mathbf{V}}{dt} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{V} \right) \\ &\quad + \frac{d}{dt} \left\{ \sum_i m_i \mathbf{r}_i \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i) \right\} \quad (9) \end{aligned}$$

となる。

ここで, (9) 式の右辺の第 1 項を成分で表わせば

$$\begin{aligned} m \mathbf{r}_g \times \left(\frac{d^* \mathbf{V}}{dt} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{V} \right) &= m \{ y_g \dot{W} - Z_g \dot{V} + y_g (pV - qU) \\ &\quad + z_g (pW - rU) \} \mathbf{i} \\ &+ m \{ z_g \dot{U} - x_g \dot{W} + z_g (qW - rV) \\ &\quad + x_g (qU - pV) \} \mathbf{j} \\ &+ m \{ x_g \dot{V} - y_g \dot{U} + x_g (rU - pW) \\ &\quad + y_g (rV - qW) \} \mathbf{k} \quad (10) \end{aligned}$$

同様に, 第 2 項については,

$$\mathbf{r}_i = x_i \mathbf{i} + y_i \mathbf{j} + z_i \mathbf{k}$$

とにおいて, 成分で表わせば

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left\{ \sum_i m_i \mathbf{r}_i \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i) \right\} &= \frac{d}{dt} \left[\{ p \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) \right. \\ &\quad \left. - q \sum_i m_i x_i y_i - r \sum_i m_i x_i z_i \} \mathbf{i} \right. \\ &+ \{ -p \sum_i m_i x_i y_i + q \sum_i m_i (z_i^2 + x_i^2) \\ &\quad \left. - r \sum_i m_i y_i z_i \} \mathbf{j} \right. \\ &+ \{ -p \sum_i m_i z_i x_i - q \sum_i m_i z_i y_i \\ &\quad \left. + r \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2) \} \mathbf{k} \right] \quad (11) \end{aligned}$$

いま, 運動座標系の 3 軸に関する慣性モーメントおよび慣性乗積を

$$\begin{aligned} \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) &= I_{xx}, \quad \sum_i m_i y_i z_i = \sum_i m_i z_i y_i = I_{yz} \\ \sum_i m_i (z_i^2 + x_i^2) &= I_{yy}, \quad \sum_i m_i z_i x_i = \sum_i m_i x_i z_i = I_{zx} \\ \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2) &= I_{zz}, \quad \sum_i m_i x_i y_i = \sum_i m_i y_i x_i = I_{xy} \end{aligned}$$

とし, かつ, 慣性テンソル \mathbf{T} を

$$\begin{bmatrix} I_{xx} & -I_{xy} & -I_{xz} \\ -I_{xy} & I_{yy} & -I_{yz} \\ -I_{xz} & -I_{yz} & I_{zz} \end{bmatrix} = \mathbf{T}$$

とにおいて, (11) 式を表わせば,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left\{ \sum_i m_i \mathbf{r}_i \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i) \right\} &= \frac{d}{dt} (\mathbf{T} \boldsymbol{\omega}) \\ &= \mathbf{T} \frac{d^* \boldsymbol{\omega}}{dt} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{T} \boldsymbol{\omega} \quad (12) \end{aligned}$$

となる。よって, これを成分で表わせば,

$$\frac{d^* \boldsymbol{\omega}}{dt} = \dot{p}\mathbf{i} + \dot{q}\mathbf{j} + \dot{r}\mathbf{k}$$

であることを用いて,

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} \left\{ \sum_i m_i \mathbf{r}_i \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i) \right\} \\ &= \{ I_{xx} \dot{p} - I_{xy} \dot{q} - I_{xz} \dot{r} + q(-I_{xx} p - I_{yz} q + I_{zx} r) \\ & \quad - r(-I_{xy} p + I_{yy} q - I_{yz} r) \} \mathbf{i} \\ &+ \{ -I_{xy} \dot{p} + I_{yy} \dot{q} - I_{yz} \dot{r} + r(I_{xx} p - I_{xy} q - I_{zx} r) \\ & \quad - p(-I_{xx} p - I_{yz} q + I_{zx} r) \} \mathbf{j} \\ &+ \{ -I_{xz} \dot{p} - I_{yz} \dot{q} + I_{zx} \dot{r} + p(-I_{xy} p + I_{yy} q - I_{yz} r) \\ & \quad - q(I_{xx} p - I_{xy} q - I_{zx} r) \} \mathbf{k} \quad (13) \end{aligned}$$

を得る。

(7), (10) + (13) 式は, (3), (4) 式の左辺を成分で表わしたものである。

4. 推力および推力によるモーメント

(3) 式の右辺の第 1 項を変形すれば

$$\frac{d \sum_i m_i}{dt} (\dot{\mathbf{r}}_{0k} - \dot{\mathbf{r}}_{0l}) = \frac{d \sum_i m_i}{dt} \dot{\mathbf{r}}_{ik}$$

を得る。推力は噴出ガスと機体との相互作用であるから dt 時間における運動量変化と力積の関係から

$$\mathbf{T} = \frac{d \sum_i m_i}{dt} \dot{\mathbf{r}}_{ik} \quad (14)$$

で推力が与えられる。ここで, $\frac{d \sum_i m_i}{dt}$ は単位時間に燃焼する燃料の質量で, $\dot{\mathbf{r}}_{ik}$ は燃焼ガスの機体に対する噴出速度である。

つぎに, (4) 式の右辺の第 1 項においては, 瞬間時に $\mathbf{R} = 0$ と考えれば

$$\frac{d \sum_i m_i}{dt} (\mathbf{r}_{0k} \times \dot{\mathbf{r}}_{0k} - \mathbf{r}_{0l} \times \dot{\mathbf{r}}_{0l}) = \mathbf{r}_i \times \mathbf{T} \quad (15)$$

と表わすことができる。これは運動座標系に関する推力によるモーメントである。 \mathbf{r}_i は燃焼面の運動座標系の原点に対する位置ベクトルである。(15) 式の右辺を成分で表わせば

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i &= x_i \mathbf{i} + y_i \mathbf{j} + z_i \mathbf{k} \\ \mathbf{T} &= T_x \mathbf{i} + T_y \mathbf{j} + T_z \mathbf{k} \end{aligned}$$

において

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i \times \mathbf{T} &= (y_i T_z - z_i T_y) \mathbf{i} + (z_i T_x - x_i T_z) \mathbf{j} \\ &+ (x_i T_y - y_i T_x) \mathbf{k} \quad (16) \end{aligned}$$

を得る。

5. 空気力およびモーメント

飛翔体にかかる空気力の合力および合力のモーメントは, つぎのように表わすと便利である。

飛翔体の対気速度 \mathbf{V} の大きさは, $\sqrt{U^2 + V^2 + W^2}$ であるが, V および W は U に比べて小さいので, 空

気力およびモーメントは, U^2 についてつぎのように表わす。

$$\left. \begin{aligned} X &= \frac{\rho}{2} U^2 C_x S \\ Y &= \frac{\rho}{2} U^2 C_y S \\ Z &= \frac{\rho}{2} U^2 C_z S \\ L &= \frac{\rho}{2} U^2 C_l S b \\ M &= \frac{\rho}{2} U^2 C_m S l \\ N &= \frac{\rho}{2} U^2 C_n S l \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

ただし

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= X \mathbf{i} + Y \mathbf{j} + Z \mathbf{k} \\ \mathbf{M} &= L \mathbf{i} + M \mathbf{j} + N \mathbf{k} \end{aligned}$$

とする。ここに, ρ は空気密度, S は基準にとる面積, b や l は基準にとる長さで, b は翼のスパン, l は重心から尾翼空力中心までの距離をとれば便利であるが, 飛翔体の形によって他の長さをとってもよい。 $C_x, C_y, C_z, C_l, C_m, C_n$ は無次元の空力係数である。各空力係数は迎角 $\alpha \equiv W/U$, 横滑り角 $\beta \equiv V/U$, 各軸まわりの角速度 p, q, r , 昇降舵角 δ_E , 方向舵角 δ_R の関数としてつぎのように表わすことができる。

$$\left. \begin{aligned} C_x &= C_{x0} + \frac{\partial C_x}{\partial \alpha} \alpha + \frac{\partial C_x}{\partial \beta} \beta + \frac{\partial C_x}{\partial p} p \\ &+ \frac{\partial C_x}{\partial q} q + \frac{\partial C_x}{\partial r} r + \frac{\partial C_x}{\partial \delta_E} \delta_E + \frac{\partial C_x}{\partial \delta_R} \delta_R \\ C_y &= \frac{\partial C_y}{\partial \alpha} \alpha + \frac{\partial C_y}{\partial \beta} \beta + \frac{\partial C_y}{\partial p} p \\ &+ \frac{\partial C_y}{\partial q} q + \frac{\partial C_y}{\partial r} r + \frac{\partial C_y}{\partial \delta_E} \delta_E + \frac{\partial C_y}{\partial \delta_R} \delta_R \\ C_z &= \frac{\partial C_z}{\partial \alpha} \alpha + \frac{\partial C_z}{\partial \beta} \beta + \frac{\partial C_z}{\partial p} p \\ &+ \frac{\partial C_z}{\partial q} q + \frac{\partial C_z}{\partial r} r + \frac{\partial C_z}{\partial \delta_E} \delta_E + \frac{\partial C_z}{\partial \delta_R} \delta_R \\ C_l &= \frac{\partial C_l}{\partial \alpha} \alpha + \frac{\partial C_l}{\partial \beta} \beta + \frac{\partial C_l}{\partial p} p \\ &+ \frac{\partial C_l}{\partial q} q + \frac{\partial C_l}{\partial r} r + \frac{\partial C_l}{\partial \delta_E} \delta_E + \frac{\partial C_l}{\partial \delta_R} \delta_R \\ C_m &= C_{m0} + \frac{\partial C_m}{\partial \alpha} \alpha + \frac{\partial C_m}{\partial \beta} \beta + \frac{\partial C_m}{\partial p} p \\ &+ \frac{\partial C_m}{\partial q} q + \frac{\partial C_m}{\partial r} r + \frac{\partial C_m}{\partial \delta_E} \delta_E + \frac{\partial C_m}{\partial \delta_R} \delta_R \\ C_n &= \frac{\partial C_n}{\partial \alpha} \alpha + \frac{\partial C_n}{\partial \beta} \beta + \frac{\partial C_n}{\partial p} p \\ &+ \frac{\partial C_n}{\partial q} q + \frac{\partial C_n}{\partial r} r + \frac{\partial C_n}{\partial \delta_E} \delta_E + \frac{\partial C_n}{\partial \delta_R} \delta_R \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

ここに, C_{x0}, C_{m0} は $\alpha = \beta = p = q = r = \delta_E = \delta_R = 0$ のときの値である。

特に, 今日使われている一般のミサイルでは, (18) 式の各項のなかには無視し得るほど小さい値の微係数があり, これらの項を無視して, 微係数を無次元化し, (17) 式と (18) 式とを組合わせると, (19) 式が得られる。

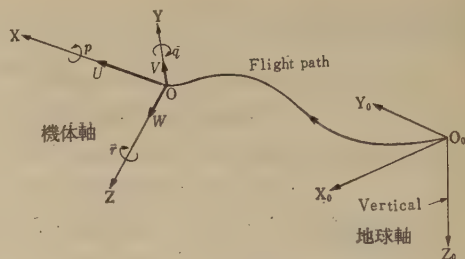
$$\left. \begin{aligned} X &= \frac{\rho S}{2} \left[\left(C_{x0} + \frac{\partial C_x}{\partial \delta_E} \delta_E + \frac{\partial C_x}{\partial \delta_R} \delta_R \right) U^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial C_x}{\partial \beta} U V + \frac{\partial C_x}{\partial \alpha} U W \right] \\ Y &= \frac{\rho S}{2} \left[\frac{\partial C_y}{\partial \delta_R} \delta_R U^2 + \frac{\partial C_y}{\partial \beta} U V \right] \\ Z &= \frac{\rho S}{2} \left[\frac{\partial C_z}{\partial \delta_E} \delta_E U^2 + \frac{\partial C_z}{\partial \alpha} U W \right] \\ L &= \frac{\rho S b^2}{4} \left[\frac{\partial C_l}{\partial \left(\frac{pb}{2U} \right)} U p + \frac{\partial C_l}{\partial \left(\frac{qb}{2U} \right)} U q \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial C_l}{\partial \left(\frac{rb}{2U} \right)} U r \right] \\ M &= \frac{\rho S l^2}{2} \left[\frac{\partial C_m}{\partial \delta_E} \cdot \frac{\delta_E}{l} U^2 + \frac{\partial C_m}{\partial \alpha} \frac{1}{l} U W \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial C_m}{\partial \left(\frac{pb}{2U} \right)} \frac{b}{2l} U p + \frac{\partial C_m}{\partial \left(\frac{ql}{U} \right)} U q \right] \\ N &= \frac{\rho S l^2}{2} \left[\frac{\partial C_n}{\partial \delta_R} \cdot \frac{\delta_R}{l} U^2 + \frac{\partial C_n}{\partial \beta} \frac{1}{l} U V \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial C_n}{\partial \left(\frac{pb}{2U} \right)} \frac{b}{2l} U p + \frac{\partial C_n}{\partial \left(\frac{rl}{U} \right)} U r \right] \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

ただし, (18) 式において, つぎの各項を無視した。

$$\begin{aligned} &\frac{\partial C_x}{\partial p} p, \frac{\partial C_x}{\partial q} q, \frac{\partial C_x}{\partial r} r, \frac{\partial C_y}{\partial \alpha} \alpha, \frac{\partial C_y}{\partial p} p, \frac{\partial C_y}{\partial q} q, \\ &\frac{\partial C_y}{\partial r} r, \frac{\partial C_y}{\partial \delta_E} \delta_E, \frac{\partial C_z}{\partial \beta} \beta, \frac{\partial C_z}{\partial p} p, \frac{\partial C_z}{\partial q} q, \frac{\partial C_z}{\partial r} r, \\ &\frac{\partial C_z}{\partial \delta_R} \delta_R, \frac{\partial C_l}{\partial \alpha} \alpha, \frac{\partial C_l}{\partial \beta} \beta, \frac{\partial C_l}{\partial \delta_E} \delta_E, \frac{\partial C_l}{\partial \delta_R} \delta_R, C_{m0}, \\ &\frac{\partial C_m}{\partial \beta} \beta, \frac{\partial C_m}{\partial r} r, \frac{\partial C_m}{\partial \delta_R} \delta_R, \frac{\partial C_n}{\partial \alpha} \alpha, \frac{\partial C_n}{\partial q} q, \frac{\partial C_n}{\partial \delta_E} \delta_E \end{aligned}$$

十字翼をもつミサイルでは, Y と Z, M と N は方向が 90° ちがうだけで, 全く対応する。

なお, マッハ数, 空気密度の変化を考慮する場合にはこれらの影響を (18) 式に導入しなければならない。



第 2 図

6. 重力の成分

静止座標系を地球にとり, その Z_0 軸を地球の中心方向にとる。これを地球軸と名づける。地球軸 X_0, Y_0, Z_0 の 3 軸について, まず, Z_0 軸のまわりに ϕ だけまわしその結果できた X_0', Y_0', Z_0' 軸を Y_0' 軸まわりに θ だけまわし, さらに, それでできた X_0'', Y_0', Z_0' の 3 軸を X_0'' 軸のまわりに ψ だけまわす。その結果できた X_0'', Y_0'', Z_0'' 軸を平行移動したものが機体軸であるとする。この回転角の定義にしたがって, 機体軸 X, Y, Z 軸方向の重力の成分および X, Y, Z 軸まわりの重力によるモーメントは, つぎの式で与えられる。

重力の成分;

$$\left. \begin{aligned} X \text{ 軸方向: } &-mg \sin \theta \\ Y \text{ 軸方向: } &mg \cos \theta \sin \phi \\ Z \text{ 軸方向: } &mg \cos \theta \cos \phi \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

重力によるモーメントの成分;

$$\left. \begin{aligned} X \text{ 軸まわり: } &mg \cos \theta (y_g \cos \phi - z_g \sin \phi) \\ Y \text{ 軸まわり: } &-mg (z_g \sin \theta + x_g \cos \theta \cos \phi) \\ Z \text{ 軸まわり: } &mg (x_g \cos \theta \sin \phi + y_g \sin \theta) \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

7. 飛翔体の飛行径路

前節の回転角の定義にもとづいて, 機体軸まわりの角速度 p, q, r と, 角速度 $\dot{\phi}, \dot{\theta}, \dot{\psi}$ との間の関係を求めると, つぎの式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} \dot{\phi} &= p + q \sin \phi \tan \theta + r \cos \phi \tan \theta \\ \dot{\theta} &= q \cos \phi - r \sin \phi \\ \dot{\psi} &= q \sin \phi \sec \theta + r \cos \phi \sec \theta \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

また, 機体軸についての速度 U, V, W と, 地球軸についての速度 U_0, V_0, W_0 との関係は次式で表わされる。

$$\left. \begin{aligned} U_0 &= U \cos \phi \cos \theta + V(\cos \phi \sin \theta \sin \phi - \sin \phi \cos \phi) + W(\cos \phi \sin \theta \cos \phi + \sin \phi \sin \phi) \\ V_0 &= U \sin \phi \cos \theta + V(\sin \phi \sin \theta \sin \phi + \cos \phi \cos \phi) + W(\sin \phi \sin \theta \cos \phi - \cos \phi \sin \phi) \\ Z_0 &= -U \sin \theta + V \cos \theta \sin \phi + W \cos \theta \cos \phi \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

よって、飛翔体の飛行径路を求めるには、(3), (4) 式の運動方程式を成分であらわした式と (22) 式から、 $U, V, W, p, q, r, \phi, \theta, \psi$ を求め、これらの結果を用いて (23) 式より、 U_0, V_0, W_0 を求め、飛翔体の出発時における初期条件を考慮して、これを 1 回積分すれば、機体軸原点の径路が求まるわけである。実際には、これを求めることはきわめて困難であるので、特別な場合について、式を簡単にして取り扱うか、あるいは、定常直線飛

行より微小攪乱を受けたときの運動方程式を誘導し、これにより微小時間内における運動の変化量をくりかえし求め、つぎつぎにプロットしていつて、近似的に飛行径路を求めることなどの方法が考えられる。

いま、4 次の回転対称軸をもつロケット航空機について考える。重心移動および燃焼面移動が X 軸上で行なわれるものとすれば、運動方程式はつぎの式で示される。

$$\left. \begin{aligned}
 m(\dot{U} + qW - rV) &= -mg \sin \theta + m(q^2 + r^2)x_g + T_x \\
 &\quad + \frac{\rho S}{2} \left[\left(C_{x0} + \frac{\partial C_x}{\partial \delta_E} \delta_E + \frac{\partial C_x}{\partial \delta_R} \delta_R \right) U^2 + \frac{\partial C_x}{\partial \beta} UV + \frac{\partial C_x}{\partial \alpha} UW \right] \\
 m(\dot{V} + rU - pW) &= mg \cos \theta \sin \phi + m(-\dot{r} - pq)x_g + T_y + \frac{\rho S}{2} \left(\frac{\partial C_y}{\partial \delta_R} \delta_R U^2 + \frac{\partial C_y}{\partial \beta} UV \right) \\
 m(\dot{W} + pV - qU) &= mg \cos \theta \cos \phi + m(\dot{q} - rp)x_g + T_z + \frac{\rho S}{2} \left(\frac{\partial C_z}{\partial \delta_E} \delta_E U^2 + \frac{\partial C_z}{\partial \alpha} UW \right) \\
 I_{xx} \dot{p} &= \frac{\rho S b^2}{4} \left[\frac{\partial C_l}{\partial \left(\frac{pb}{2U} \right)} Up + \frac{\partial C_l}{\partial \left(\frac{qb}{2U} \right)} Uq + \frac{\partial C_l}{\partial \left(\frac{rb}{2U} \right)} Ur \right] \\
 I_{yy} \dot{q} - (I_{zz} - I_{xx})rp &= -mgx_g \cos \theta \cos \phi + m(\dot{W} + pV - qU)x_g - x_n T_z \\
 &\quad + \frac{\rho S l^2}{2} \left[\frac{\partial C_m}{\partial \delta_E} \frac{\delta_E}{l} U^2 + \frac{\partial C_m}{\partial \alpha} \frac{1}{l} UW + \frac{\partial C_m}{\partial \left(\frac{pb}{2U} \right)} \cdot \frac{b}{2l} Up + \frac{\partial C_m}{\partial \left(\frac{ql}{U} \right)} Uq \right] \\
 I_{zz} \dot{r} - (I_{xx} - I_{yy})pq &= mgx_g \cos \theta \sin \phi - m(\dot{V} + rU - pW)x_g + x_n T_y \\
 &\quad + \frac{\rho S l^2}{2} \left[\frac{\partial C_n}{\partial \delta_R} \frac{\delta_R}{l} U^2 + \frac{\partial C_n}{\partial \beta} \frac{1}{l} UV + \frac{\partial C_n}{\partial \left(\frac{pb}{2U} \right)} \cdot \frac{b}{2l} Up + \frac{\partial C_n}{\partial \left(\frac{rl}{U} \right)} Ur \right]
 \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

参 考 文 献

- 1) 国井修二郎, 千田香苗 著 “力学”。
- 2) 鷲津久一郎: 航空学会誌第 5 巻第 43 号, p. 7~10.

- 3) W. J. Duncan: “Control and Stability of Aircraft”。
- 4) W. F. Durand: “Aerodynamic Theory”, Vol. V.

昭和 34 年 10 月 25 日 印刷

昭和 34 年 10 月 30 日 発行

発行者

日本大学工学研究所
東京都千代田区神田駿河台 1 丁目 8 番地
電話東京 (29) 7711—7719

Published by: The Research Institute of
Technology, Nihon University.

Address: No. 8, 1-Chome, Surugadai,
Kanda, Chiyoda-ku, Tokyo.

印刷所

株式会社 国際文献印刷社

東京都新宿区山吹町 184 番地

印刷者

笠井康頼

東京都新宿区山吹町 184 番地

(非 売 品)

